ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 MAI 1954.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Henri Villat** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage consacré au *Jubilé scientifique de* M. **Dimitri P. Riabouchinsky** : *Mémoires sur la Mécanique des fluides, offerts par ses amis, ses collègues et ses anciens élèves le* 8 *mai* 1954, dont il a écrit la *Préface*.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Minéralogie, en remplacement de M. *Emmanuel de Margerie*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	64.	65.	64.
	Nombre de suffrages		
M. Jean Piveteau	17	21	25
M. Pierre Pruvost	16	23	28
M. Camille Arambourg	15	16	10
M. Jean Wyart	11	5	1
M. André Demay	5		

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue, il est procédé, conformément au règlement, au scrutin de ballottage entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages, MM. Pierre Pruvost et Jean Piveteau. Ce scrutin donne les résultats suivants, le nombre des votants étant 65 :

	Nombre de suffrages
M. Pierre Pruvost..............	33
M. Jean Piveteau...............	30
Bulletin blanc..................	1
Bulletin nul....................	1

M. **Pierre Pruvost**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à la *Chaire d'Agriculture, Biologie végétale et Production agricole*, vacante au Conservatoire national des arts et métiers.

(Renvoi aux Sections de Botanique et d'Économie rurale.)

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° R. C. Evans. *Chimie et structure cristalline*. Traduit par J. Bardolle.

2° Horace Chauvet. *François Arago, la plus noble figure des années* 1830 *à* 1848. *Son apostolat scientifique, son culte mystique de la démocratie*.

3° *Les Amis de François Arago*.

4° *A propos des biographies de Lavoisier*, par A. Birembaut.

5° Territoire du Cameroun. *Bulletin du Service des Mines*, n° 1.

6° Palais de la Découverte. *Conférences*. Série A, n°s 191, 192; Série D, n°s 26, 27.

7° *La troisième Conférence internationale pour la protection de la Faune et de la Flore en Afrique*, par Jean-Paul Harroy.

8° *El origen de los circos lunares*, por Sixto Ocampo.

ALGÈBRE. — *Sur la caractérisation des groupes par leurs équivalences simplifiables*. Note (*) de M. **Gabriel Thierrin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous montrons qu'une condition nécessaire et suffisante pour qu'un semi-groupe soit un groupe est que ses équivalences simplifiables à droite soient régulières à droite.

(*) Séance du 3 mai 1954.

Nous nous proposons d'établir le théorème suivant qui donne une caractérisation des groupes au moyen de leurs équivalences simplifiables :

Théorème. — *Pour qu'un semi-groupe* S *soit un groupe, il faut et il suffit que ses équivalences simplifiables à droite soient régulières à droite.*

On sait que la condition est nécessaire. Montrons qu'elle est suffisante. Pour cela, établissons d'abord que le semi-groupe S est globalement idempotent, c'est-à-dire que l'on a $S^2 = S$. En effet, si nous supposons $S^2 \subset S$, l'ensemble $S - S^2$ n'est pas vide. Soit $p \in \{S - S^2\}$ et posons $S^\star = S - \{p, p^2\}$. Considérons alors dans S l'équivalence φ définie de la manière suivante. Si $x \in S^\star$, nous avons

$$x \equiv y \quad (\varphi) \qquad \text{si et seulement si} \quad x = y,$$

tandis que

$$p \equiv p^2 \quad (\varphi).$$

Autrement dit, à part la classe $\{p, p^2\}$, toutes les autres classes $\bmod \varphi$ ne contiennent qu'un élément. L'équivalence φ est simplifiable à droite. En effet, soit

$$ax \equiv bx \quad (\varphi).$$

Si $ax \in S^\star$, nous avons $ax = bx$ et, puisque S est un semi-groupe, $a = b$. Si $ax \in \{p, p^2\}$, nous avons $ax = p^2 = bx$, et donc $a = b$. Par conséquent, l'équivalence φ, étant simplifiable à droite, est, d'après l'hypothèse, régulière à droite. De

$$p \equiv p^2 \quad (\varphi),$$

suit alors

$$p^2 \equiv p^3 \quad (\varphi)$$

et donc $p^2 = p^3$, c'est-à-dire $p = p^2$, ce qui est impossible. Par conséquent, $S = S^2$.

Soit ensuite a un élément quelconque de S et considérons l'équivalence [1] Ω_a définie par

$$x \equiv y \quad (\Omega_a) \qquad \text{si et seulement si} \quad x .\!\cdot a = y .\!\cdot a.$$

L'équivalence Ω_a est simplifiable à droite. En effet, soit

$xz \equiv yz (\Omega_a)$, c'est-à-dire $xz .\!\cdot a = yz .\!\cdot a$. Si $xz .\!\cdot a \neq \emptyset$, il existe un élément t tel que l'on ait $xz = at = yz$. D'où $x = y$. Si $xz .\!\cdot a = \emptyset$, désignons par V_a l'ensemble des éléments v de S tels que $v .\!\cdot a = \emptyset$. Cet ensemble V_a est évidemment une classe $\bmod \Omega_a$. D'autre part, la relation $rs \in V_a$ entraîne $r \in V_a$. En effet, si $r \notin V_a$, il existe r' tel que $r = ar'$. D'où $rs = ar's$, c'est-à-dire $rs .\!\cdot a \neq \emptyset$, contre $rs \in V_a$. Par conséquent, les relations

$$xz .\!\cdot a = yz .\!\cdot a = \emptyset$$

entraînent $xz \in V_a$, $yz \in V_a$, et donc $x \in V_a$, $y \in V_a$, c'est-à-dire

$$x .\!\cdot a = y .\!\cdot a = \emptyset.$$

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1723.

L'équivalence Ω_a est donc simplifiable à droite. De l'hypothèse il suit alors qu'elle est régulière à droite.

Montrons ensuite que S contient un élément neutre. L'élément a n'appartient pas à V_a. En effet, si $a \in V_a$, l'ensemble V_a ne contient alors que l'élément a. Car si $a \neq a_1 \in V_a$, nous avons

$$a \equiv a_1 \quad (\Omega_a),$$

d'où

$$ax \equiv a_1 x \quad (\Omega_a),$$

c'est-à-dire

$$ax \cdot\!\cdot\, a = a_1 x \cdot\!\cdot\, a.$$

Or $x \in ax \cdot\!\cdot\, a$. Donc $x \in a_1 x \cdot\!\cdot\, a$, c'est-à-dire $ax = a_1 x$, $a = a_1$, ce qui est impossible. D'autre part, S étant globalement idempotent, nous avons $a = b_1 b_2$ et $b_1 \in V_a$. Par conséquent $b_1 = a$ et $a = ab_2$, c'est-à-dire $a \notin V_a$, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse $a \in V_a$. Donc l'élément a ne peut appartenir à V_a et il existe e tel que $a = ae$. S étant un semi-groupe, l'élément e est élément neutre de S.

L'élément e n'appartient pas à V_a. En effet, supposons que l'on ait $e \in V_a$. Alors $e \in V_{a^2}$, car si $e \notin V_{a^2}$, nous avons $e = a^2 y$ et donc $e \notin V_a$. D'autre part, l'élément a ne peut appartenir à V_{a^2}, car si $a \in V_{a^2}$ nous avons, puisque V_{a^2} est une classe mod Ω_{a^2}

$$e \equiv a \quad (\Omega_{a^2})$$

et comme Ω_{a^2} est simplifiable à droite, donc régulière à droite

$$a \equiv a^2 \quad (\Omega_{a^2}).$$

Mais $a^2 \notin V_{a^2}$. Donc $a \notin V_{a^2}$, contre l'hypothèse. Par conséquent, puisque $a \notin V_{a^2}$, il existe r tel que $a = a^2 r$ et $e = ar$, c'est-à-dire $e \notin V_a$, en contradiction avec l'hypothèse $e \in V_a$.

L'élément a étant quelconque, la relation $e \notin V_a$ entraîne pour tout $a \in S$ l'existence d'un élément $\bar{a}$ tel que l'on ait $a\bar{a} = e$. Donc S est un groupe.

On démontre d'une manière analogue le théorème symétrique.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Métrique kaehlérienne et domaines d'holomorphie.* Note de M. **Hans Grauert**, présentée par M. Jacques Hadamard

Une variété kaehlérienne holomorphe-convexe admet une métrique kaehlérienne complète. Pour certains types de variétés étalées dans l'espace numérique complexe C^n la réciproque est vraie.

1. Théorème 1. — *Soit* M *une variété analytique-complexe, non compacte, réunion dénombrable de compacts. Alors* M *admet une métrique hermitienne*

complète [1]. *Si de plus* M *est holomorphe-convexe* [2] *et admet une métrique kaehlérienne,* M *admet une métrique kaehlérienne complète.*

On établit la seconde partie du théorème à l'aide d'une suite de fonctions f_m holomorphes dans M, et choisies de manière que $\sum_m f_m \bar{f}_m = U$ converge uniformément sur tout compact et que la métrique $h^*_{j\bar{k}} = h_{j\bar{k}} + (\partial^2 U / \partial z_j \partial \bar{z}_k)$ soit complète ($h_{j\bar{k}}$ désignant la métrique kaehlérienne donnée).

Nous allons maintenant examiner si, réciproquement, une variété kaehlérienne complète M est holomorphe-convexe. On peut montrer que ce n'est pas toujours le cas (*cf.* théorème 2), mais qu'il en est ainsi pour certains types de domaines M de l'espace C^n dont la frontière est de dimension (réelle) $2n-1$ (*cf.* théorème 5).

2. Dans le cas où M est un domaine de Reinhardt, c'est-à-dire un domaine de C^n qui admet le groupe d'automorphismes $z_k \to z_k e^{i\theta_k}$ ($k = 1, \ldots, n$; θ_k réels), on obtient le résultat suivant :

THÉORÈME 2. — *Pour qu'un domaine de Reinhardt admette une métrique kaehlérienne complète, il faut et il suffit qu'il soit holomorphe-convexe ou se déduise d'un tel domaine en enlevant certains plans de coordonnées dont chacun a la forme* $z_{i_1} = 0, \ldots, z_{i_s} = 0$ $(2 \leq s \leq n)$.

Par exemple, $C^2 - \{0\}$ admet une métrique kaehlérienne complète (mais n'est pas holomorphe-convexe).

3. Pour traiter des cas plus généraux nous nous appuyons sur une propriété caractéristique des métriques kaehlériennes :

THÉORÈME 3. — *Pour qu'une métrique hermitienne dans* M *soit kaehlérienne, il faut et il suffit que tout sous-ensemble analytique de dimension complexe un soit une surface minima pour la métrique* [3].

Soit maintenant $F(t)$ $(0 \leq t \leq 1)$ une famille de surfaces analytiques qui est définie par une famille continue d'applications holomorphes $z_i = f_i(\xi, t)$ $(i = 1, \ldots, n)$ du disque-unité $|\xi| \leq 1$ dans l'adhérence $\bar{G}$ d'un domaine G de C^n. Supposons que le point $[f_i(\xi, t)]$ soit dans G pour $0 \leq t < 1$, et pour $t = 1$, $|\xi| = 1$. On déduit du théorème 3 :

LEMME 1. — *Si* G *est muni d'une métrique kaehlérienne, l'aire (relative à cette métrique) de la surface* $F(t)$ *est, pour* $0 \leq t < 1$, *bornée indépendamment de* t.

On peut montrer d'autre part le :

LEMME 2. — *Si* G *est muni d'une métrique hermitienne complète et si la sur-*

---

(1) Rappelons qu'une métrique dans M est *complète* si, pour toute suite infinie de points $p_i \in M$ sans point d'accumulation dans M, la distance $d(p_i, q)$ à un point $q \in M$ tend vers l'infini.

(2) Rappelons que M est holomorphe-convexe si, pour tout compact $K \subset M$, l'ensemble des $p \in M$ tels que $|f(p)| \leq \sup_{q \in K} |f(q)|$ pour toute f holomorphe dans M, est compact.

(3) *Cf.* K. KOMMEREL, *Math. Ann.*, 60, 1905, p. 548-596.

face F(1) *possède en commun avec la frontière de* G *un arc non réduit à un point, alors l'aire de la surface* F(t) *tend vers l'infini quand* t *tend vers un.*

Ces lemmes servent à prouver le :

THÉORÈME 4. — *Si un domaine de Hartogs* ([4]) *dans* C^2, *dont la frontière est deux fois différentiable et de dimension* (*réelle*) 3, *admet une métrique kaehlérienne complète, il est holomorphe-convexe* (c'est donc un *domaine d'holomorphie*).

4. Pour des domaines M plus généraux de C^n, dont la frontière est analytique-réelle et de dimension (réelle) $2n-1$, on procède par approximation par des domaines de Hartogs au voisinage de la frontière. On arrive ainsi à prouver que l'existence d'une métrique kaehlérienne complète dans M entraîne la pseudo-convexité ([5]). Or celle-ci, d'après un théorème de Oka ([6]), entraîne que M est holomorphe-convexe. En résumé :

THÉORÈME 5. — *Si un domaine* M *de* C^n *a pour frontière une variété analytique-réelle de dimension* (*réelle*) $2n-1$, *et admet une métrique kaehlérienne complète,* M *est holomorphe-convexe.*

GÉOMÉTRIE. — *Une extension d'un théorème de Clifford.*

Note de M. **Panaïotis D. Ladopoulos**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Généralisation pour les coniques d'un théorème de Clifford sur le point ou le cercle associé à un système de n droites.

1. *Définitions.* — Les définitions ci-après ainsi que les théorèmes subséquents se rapportent à la Géométrie euclidienne du plan.

Considérons un réseau de coniques. On symbolisera par (C_i) une des coniques de ce réseau; et par (C_{ij}) une conique du faisceau des coniques (C_i), (C_j). $\mathfrak{A}_{ij}$ symbolisera le quaterne de points d'intersection des coniques (C_i) et (C_j).

Nous appellons points associés d'un point M du plan par rapport à quatre coniques (C_i) $(i=1, 2, 3, 4)$, d'un même réseau, les trois points par lesquels passent les six coniques définies par le point M et par chacun des quaternes $\mathfrak{A}_{ij}$ $(i, j=1, 2, 3, 4, i\neq j)$ d'intersection des coniques (C_i) pris deux à deux.

([4]) *Cf.* Behnke-Thullen, *Erg. der Math.*, 3, 1935; *voir* p. 35.

([5]) K. Oka, *Tôhoku Math. J.*, 49, 1942, p. 15-52; *voir* § 9.

([6]) *Loc. cit.* en ([5]). *Voir* aussi H. Bremermann, *Math. Ann.*, 128, 1954 (à paraître); Norguet, *Sur les domaines d'holomorphie*... (Mémoire polycopié, 1953) et K. Oka, *Sur les fonctions analytiques de plusieurs variables*, IX (à paraître au *Jap. J. Math.*, 1954).

2. Théorème I. — *Si* (C_i) $(i=1, 2, 3, 4)$ *sont quatre coniques appartenant à un même réseau, les quartiques circulaires qui passent par les groupes des quaternes* $\mathfrak{A}_{ij}$, $\mathfrak{A}_{jk}$, $\mathfrak{A}_{ki}$ $(i, j, k=1, 2, 3, 4, i\neq j\neq k\neq i)$, *se coupent en dix points, groupés en un quaterne* $M_i (i=1, 2, 3, 4)$ *et en deux ternes associés respectivement aux points cycliques du plan par rapport à* (C_i).

Le quaterne M_i est appelé quaterne associé au système des quatre coniques (C_i) $(i=1, 2, 3, 4)$ du réseau.

Corollaire. — *Si* (C_i) $(i=1, 2, 3, 4)$ *sont quatre coniques appartenant à un même réseau, et* $(C_{ik})(C_{jk})(i, j, k=1, 2, 3, 4; i\neq j\neq k\neq i)$ *sont coniques du réseau passant par le quaterne associé aux coniques* (C_i), *on aura*

$$\text{angle}\,(C_{ik}, C_{jk}) = \text{angle}\,(C_i, C_j) \qquad (\text{mod}\ \pi).$$

Théorème II. — *Les cinq quaternes de points associés à chacun des systèmes de quatre coniques qu'on peut déduire d'un système de cinq coniques appartenant à un même réseau, sont situés sur une quartique circulaire* (Q).

On dira que la quartique circulaire (Q) est associée au système des cinq coniques $(C_i)(i=1, 2, 3, 4, 5)$ appartenant à un réseau.

Pour démontrer ce théorème nous utilisons le lemme suivant, qui est une extension du lemme de Miquel.

Lemme. — *Si les groupes de quaternes* $(\mathfrak{A}_{12}, \mathfrak{A}_{23}, \mathfrak{A}'_{12}, \mathfrak{A}'_{23})$, $(\mathfrak{A}_{23}, \mathfrak{A}_{34}, \mathfrak{A}'_{23}, \mathfrak{A}'_{34})$, $(\mathfrak{A}_{34}, \mathfrak{A}_{41}, \mathfrak{A}'_{34}, \mathfrak{A}'_{41})$, $(\mathfrak{A}_{41}, \mathfrak{A}_{12}, \mathfrak{A}'_{41}, \mathfrak{A}'_{12})$, $(\mathfrak{A}_{12}, \mathfrak{A}_{23}, \mathfrak{A}_{34}, \mathfrak{A}_{41})$ *formés par les quaternes d'intersections des coniques* (C_1), (C_2), (C_3), (C_4), (C'_1), (C'_2), (C'_3), (C'_4), *appartenant au même réseau, sont situés sur des quartiques circulaires, il en sera de même pour le groupe de quaternes* $(\mathfrak{A}'_{12}, \mathfrak{A}'_{23}, \mathfrak{A}'_{34}, \mathfrak{A}'_{41})$.

Théorème III. — *Les six quartiques circulaires associées chacune à l'un des systèmes de cinq coniques qu'on peut déduire d'un système de six coniques appartenant à un même réseau, passent par un même quaterne de points; les sept quaternes obtenus de cette manière à partir d'un système de sept coniques appartenant à un même réseau sont situés sur une quartique circulaire* (Q), *et ainsi de suite*.

D'une manière tout à fait générale, à tout système de $2q$ coniques appartenant à un même réseau, on peut associer un quaterne de points et à tout système de $2q+1$ coniques appartenant à un même réseau, on peut associer une quartique circulaire de telle manière que :

1° Le quaterne de points associés à un système de S_{2k} de 2_k coniques est commun au $2k$ quartiques circulaires associées aux systèmes de $2k-1$ coniques déduits chacun du système S_{2k} en supprimant une conique;

2° La quartique circulaire associée à un système S_{2k+1} de $2k+1$ coniques, passe par les $2k+1$ quaternes des points associés aux systèmes de $2k$ coniques prélevés sur le système S_{2k+1}.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les variétés riemanniennes localement déformables d'un espace complet.* Note de M[lle] **Simone Lemoine**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude d'une propriété des variétés V_{n-1}, à métriques définies positives, localement déformables dans l'espace de Riemann V_n complet où elles sont plongées; application au cas où cet espace V_n est à courbure constante.

1. Considérons un espace de Riemann V_n à n dimensions, complet au sens de H. Hopf et W. Rinow ([1]), à métrique partout définie positive, dans lequel est plongée une variété riemannienne V_{n-1}, à $n-1$ dimensions, elle-même complète pour la métrique induite. Dans l'étude que nous nous proposons de faire, il est nécessaire que V_{n-1} et V_n, ainsi que les fonctions réalisant l'immersion de V_{n-1} dans V_n, soient de classe de différentiation C^6 en général, bien que, dans certains cas particuliers, une classe moins élevée soit suffisante.

2. V_n étant une variété complète, chacune de ses géodésiques est de longueur infinie. Reprenons la notion de *ligne de partage* relative à un point d'une surface convexe, notion due à H. Poincaré ([2]) qui peut, d'après les propriétés des géodésiques des espaces complets étudiées par J. C. Whitehead ([3]) et S. B. Myers ([4]), être généralisée de la manière suivante : à tout point $x \in V_n$, faisons correspondre le domaine $\Delta(x)$ constitué par :

a. les points à l'infini, s'il en existe, de toute géodésique passant par x.

b. les points ξ tels que, G étant une géodésique passant par x et ξ, ce point ξ soit le premier point pour lequel la longueur de l'arc $x\xi$ de G cesse d'être égale à la *distance* de ξ à x dans V_n. Ce point ξ existe toujours si G est une géodésique fermée ou asymptote à une courbe fermée.

De cette définition, il résulte que toute géodésique issue de x a au moins un point dans $\Delta(x)$ et que, par suite, quel que soit $x \in V_n$, $\Delta(x)$ n'est jamais vide. Ceci permet d'écrire

$$V_n = \Delta(x) \cup C_n;$$

C_n est une cellule ouverte de dimension n; $\Delta(x)$ est, au plus, de dimension $n-1$.

3. Parmi les V_{n-1} plongées dans V_n, considérons celles qui sont localement déformables ([5]), c'est-à-dire celles dont les courbures eulériennes ne peuvent être déterminées par les seuls procédés algébriques à partir des équations de Gauss-Codazzi et de leurs conditions de compatibilité. Les V_n contenant de telles V_{n-1} sont exceptionnelles, dès que n est supérieur à 3 : alors, il existe

---

([1]) *Comment. Math. Helv.*, 3, 1931, p. 209-225.

([2]) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 6, 1905, p. 237-274.

([3]) *Ann. Math.*, 36, 1935, p. 679-704.

([4]) *Duke Math. J.*, 1, 1935, p. 39-49; *Trans. Amer. Math. Soc.*, 71, 1951, p. 211-217.

([5]) S. Lemoine, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 559.

nécessairement, en tout point de V_{n-1}, une sous-variété V_{n-3} de dimension au moins égale à $n-3$, dont toutes les courbures eulériennes sont identiquement nulles. Cette V_{n-3} est *totalement géodésique* dans V_n, et par conséquent, c'est aussi une variété complète qui possède une intersection non vide avec le domaine $\Delta(x)$ de V_n relatif à chacun de ses points.

4. Les conditions de déformabilité locale sont satisfaites pour certaines V_{n-1} de tout espace V_n localement euclidien et pour certaines V_3 des espaces riemanniens V_4 à courbure constante. Considérons les deux cas particuliers suivants :

a. Si V_4 est simplement connexe et à courbure constante positive, on sait que cet espace est homéomorphe à la sphère et le domaine $\Delta(x)$ relatif à tout point $x \in V_4$ se réduit à un seul point, l'antipode de x, d'où :

THÉORÈME. — *Dans la sphère à quatre dimensions, toute* V_3 *localement déformable et complète pour la métrique induite par son plongement, contient nécessairement l'antipode de chacun de ses points.*

Cette proposition a pour conséquence le

COROLLAIRE. — *Il n'existe pas de* V_3 *complète, localement déformable dans un hémisphère ouvert de la sphère à quatre dimensions.*

b. Si V_n est simplement connexe et à courbure partout négative ou nulle, on sait que cet espace est homéomorphe à l'espace numérique réel et ne contient pas de géodésique fermée; la longueur de tout arc de géodésique est égale à la distance de ses extrémités dans V_n. Il en résulte que $\Delta(x)$ est indépendant du point x envisagé et réduit aux seuls points à l'infini de V_n, d'où :

THÉORÈME. — *Dans un espace* V_n *à métrique définie positive, simplement connexe et soit localement euclidien* $(n > 3)$, *soit localement hyperbolique* $(n = 4)$, *toute* V_{n-1}, *localement déformable et complète pour la métrique induite par son plongement, possède nécessairement un domaine à l'infini.*

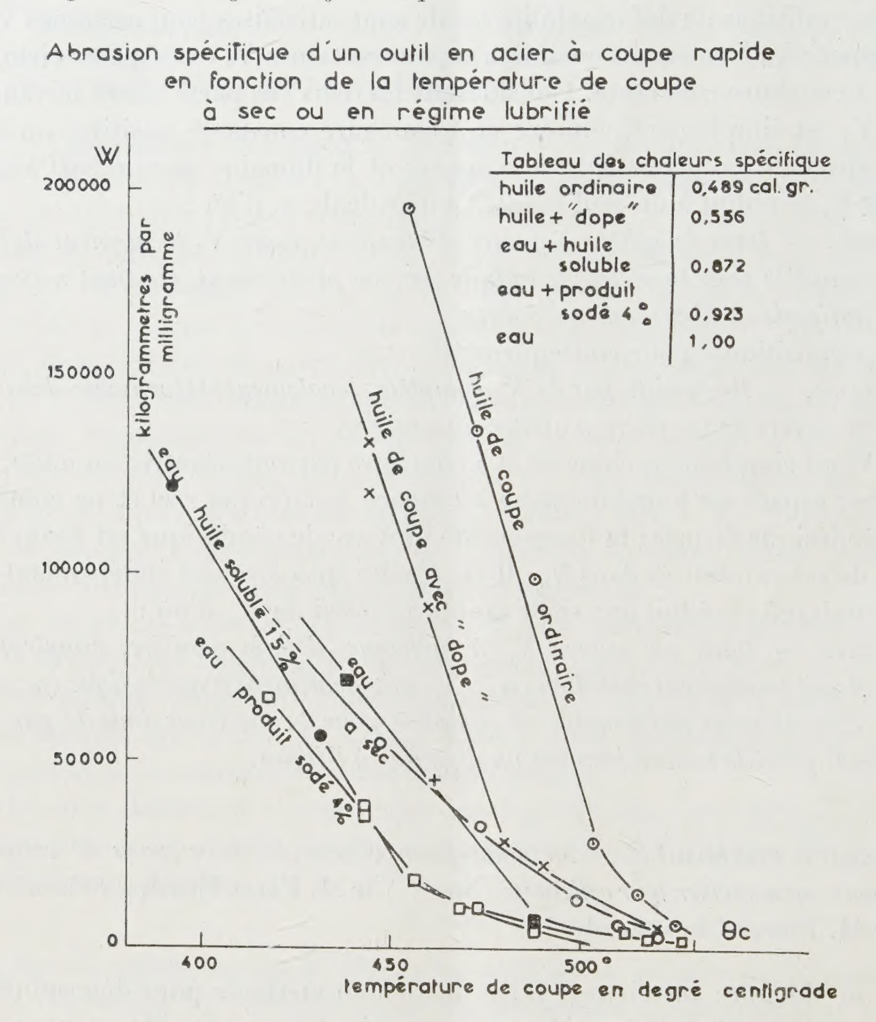
MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Méthode pour classer les lubrifiants de coupe et pour caractériser leur efficacité.* Note (*) de M. **FÉLIX EUGÈNE**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans un Mémoire antérieur (¹), j'ai décrit une méthode pour déterminer la résistance à l'usure intrinsèque des outils en acier à coupe rapide, et pour étudier comment cette résistance varie avec la température de coupe dans les conditions de la pratique. Elle consiste à mesurer le travail de frottement copeau-outil nécessaire pour enlever, par abrasion, 1 mg de l'outil, pour différentes températures interfaciales moyennes correspondant à différentes vitesses de coupe. La présente Note décrit les résultats fournis par cette méthode, appliquée à *comparer les lubrifiants de coupe et à en caractériser l'efficacité.*

(*) Séance du 10 mai 1954.

(¹) *Revue de Métallurgie*, 49, 1952, p. 267.

Dans mes essais, le métal usiné était un acier demi-dur, la profondeur de passe et l'avance étaient respectivement 5 et 0,4 mm, et l'outil, en acier à coupe rapide (C 0,75; Cr 4,5; W 18,5; Co 10; Va 1,5; Mo 1 %), était arrosé par le lubrifiant étudié. Les expériences ont porté sur cinq lubrifiants, dont la nature est indiquée sur la figure ci-jointe qui condense mes résultats.



Voici les conclusions qu'on peut tirer des courbes qui représentent, en kilogrammètres par milligramme, l'énergie d'abrasion spécifique W en fonction de la température interfaciale moyenne.

1° La courbe (W, θ_c), qui caractérise l'efficacité du lubrifiant, comprend une droite inclinée vers le bas, reliée par un coude à un tronçon qui paraît admettre une asymptote horizontale.

2° Pour les cinq lubrifiants utilisés, l'inclinaison du tronçon rectiligne paraît en relation avec la chaleur spécifique du lubrifiant.

3° Pour chacun des lubrifiants aqueux, au delà d'une certaine température

de coupe propre à chacun d'eux, *l'abrasion en cratère de l'outil* est, toutes choses égales d'ailleurs, plus grande en régime lubrifié qu'en régime sec.

4° Un lubrifiant aqueux abaisse très sensiblement la température de coupe; mais pour atténuer l'usure de l'outil, son efficacité est nettement inférieure à celle d'une huile dite de « coupe ».

La méthode proposée paraît propre à étudier systématiquement le comportement des lubrifiants de coupe, au prix d'essais simples et peu coûteux. Par son principe même, qui consiste à mesurer l'abrasion spécifique et à la rapporter à la température de coupe, la méthode permet de confronter divers lubrifiants au moyen d'expériences dont les résultats sont, dans une large mesure, quasi indépendants de la passe, de l'avance et de la pente d'affûtage. En d'autres termes, la courbe (W, θ_c) conduit à préciser, pour chaque lubrifiant, de manière rationnelle, les meilleures conditions d'emploi dans les ateliers.

Mes recherches actuelles ont pour but d'étudier, par cette méthode, l'effet exercé sur les huiles de coupe par des additions commercialement appelées « dopes » et de préciser leur proportion optima.

RELATIVITÉ. — *Le champ électromagnétique singulier.*

Note de M. **Louis Mariot**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude algébrique. — Étude différentielle. — Notion de photon en relativité générale.

1. Les résultats algébriques suivants sont connus : (¹) Dans la variété espace-temps V de la relativité générale de tenseur fondamental $g_{\alpha\beta}$ $(\alpha, \beta, \ldots, = 0, 1, 2, 3)$, soit un domaine occupé par un champ électromagnétique pur $F_{\lambda\mu}$ et soit $\tau_{\alpha\beta}$ le tenseur d'énergie de Maxwell associé. $\tau_{\alpha\beta}$ admet pour valeurs propres $k, k, -k, -k$ et ses vecteurs propres sont contenus dans deux 2-plans orthogonaux, l'un du genre temps, l'autre du genre espace.

Le champ est dit *singulier* si $F \wedge F = 0$, $F \wedge \star F = 0$. En repère orthonormé le vecteur d'espace champ électrique $\vec{E}$ est orthogonal au champ magnétique $\vec{H}$ et $|\vec{E}| = |\vec{H}|$.

Les valeurs propres de $\tau_{\alpha\beta}$ sont alors nulles. Les directions propres sont contenues dans un 3-plan propre tangent au cône isotrope. Il existe une seule direction propre isotrope.

A une symétrie près, il existe un repère orthonormé $(\vec{e}_\alpha)$ pour lequel les seules composantes non nulles du champ électromagnétique sont :

$$E_1 = P = F_{10}, \qquad H_2 = P = F_{31}.$$

(¹) Lichnérowicz, *Cours du Collège de France*, 1952-1953 (ronéotypé) dont nous prenons les notations; Ruse, *Proc. London Math. Soc.*, **41**, 1936, p. 302-322.

La direction propre isotrope est alors définie par le vecteur $\vec{l} = \vec{e}_0 + \vec{e}_3$ et l'on a :

(1) $$\tau_{\alpha\beta} = P^2 l_\alpha l_\beta.$$

2. Le champ électromagnétique pur singulier envisagé dans la suite satisfait aux équations de Maxwell :

(2) $$\nabla_\alpha F^{\alpha\beta} = 0, \qquad \nabla_\alpha(\star F^{\alpha\beta}) = 0.$$

Nous établissons :

Théorème. — *Les trajectoires des directions propres isotropes du champ électromagnétique singulier sont géodésiques de longueur nulle du* ds^2.

Le raisonnement s'effectue dans le repère mobile orthonormé $(\vec{e}_\alpha)$ et à l'aide des coefficients de Ricci $\gamma_{\alpha\beta\gamma}$ correspondants ($\gamma_{\alpha\beta\gamma} + \gamma_{\beta\alpha\gamma} = 0$). En explicitant (2) dans ce formalisme, on obtient en particulier

$$l^\beta \nabla_\beta l^1 = 0, \qquad l^\beta \nabla_\beta l^2 = 0$$

et un calcul direct donne

$$l^\beta \nabla_\beta l^0 = l^\beta \nabla_\beta l^3 = \gamma_{300} + \gamma_{303} = a$$

Il en résulte l'égalité invariante

(3) $$l^\beta \nabla_\beta l^\alpha = a \, . \, l^\alpha$$

qui exprime que la direction de $\vec{l}$ se transporte par parallélisme. Des équations de conservation $\nabla_\alpha \tau^\alpha_\beta = 0$ il résulte

(4) $$\nabla_\alpha(P^2 l^\alpha) + a P^2 = 0.$$

Si l'on pose en repères privilégiés

$$b = \gamma_{011} + \gamma_{311} = \gamma_{022} + \gamma_{322},$$

il résulte des équations de Maxwell, les équations équivalentes, compte tenu de (4),

(5) $$\nabla_\alpha l^\alpha = a - 2b, \qquad l^\alpha \partial_\alpha P^2 + 2P^2(a - b) = 0.$$

(6) $$\nabla_\alpha(P^2 l^\alpha) + P^2 \nabla_\alpha l^\alpha = -2b \, . \, P^2.$$

3. Cette étude montre qu'un champ électromagnétique singulier peut s'interpréter comme un fluide de photons, de vecteur de vitesse $\vec{l}$, isotrope, tangent à une géodésique isotrope (rayon lumineux), et de densité P^2 (le vecteur $\vec{l}$ et le scalaire P^2 sont définis à un facteur près).

Il est intéressant de rapprocher de ce fluide de photons, les équations de conservation de la matière pure et du fluide hydrodynamique parfait. En particulier pour un fluide parfait de densité ρ et de pression p on a

(7) $$\nabla_\alpha(\rho u^\alpha) + p \nabla_\alpha u^\alpha = 0,$$

dont la forme rappelle (6).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution des équations de la théorie des champs.* Note de M. **Guy Rideau**, présentée par M. Louis de Broglie.

On indique une méthode de résolution des équations de la théorie des champs en représentation de Fock permettant d'obtenir de façon directe les approximations successives de la méthode de Tamm-Dancoff.

Nous considérons un champ dont la fonction d'onde, en représentation d'interaction, vérifie l'équation :

$$(1)\qquad i\frac{\partial\Psi(\sigma)}{\partial\sigma_x}=\mathrm{H}(x)\Psi(\sigma),$$

σ, surface du genre espace, $\mathrm{H}(x)$, hamiltonien d'interaction. $\mathrm{H}(x)$ sera décomposé suivant $\mathrm{H}^+(x)+\mathrm{H}^0(x)+\mathrm{H}^-(x)$; $\mathrm{H}^+(x)$ se rapporte à la création d'une paire (ou d'une particule) du champ, $\mathrm{H}^0(x)$ conserve le nombre de paires (de particules), $\mathrm{H}^-(x)$ annihile une paire (une particule).

En nous plaçant dans une représentation de Fock, nous écrivons l'équation d'onde sous la forme [1]

$$(2)\qquad \begin{aligned}\mathrm{U}(n/\sigma)=\mathrm{U}(n/-\infty)&-i\int_{-\infty}^{\sigma}d\omega'\langle n\,|\,\mathrm{H}^-(x')\,|\,n+1\rangle\,\mathrm{U}(n+1/\sigma')\\&-i\int_{-\infty}^{\sigma}d\omega'\langle n\,|\,\mathrm{H}^0(x')\,|\,n\rangle\,\mathrm{U}(n/\sigma')\\&-i\int_{-\infty}^{\sigma}d\omega'\langle n\,|\,\mathrm{H}^+(x')\,|\,n-1\rangle\,\mathrm{U}(n-1/\sigma').\end{aligned}$$

$\mathrm{U}(n/\sigma)$ sont les composantes de la fonction d'onde suivant les vecteurs de base contenant n paires et que l'on note $|\,n\rangle$ ($\langle n\,|$ pour le conjugué). La lettre n note symboliquement l'ensemble des paramètres définissant les particules et sa répétition indique une intégration sur ces paramètres (par exemple les positions).

Il est bien connu que les difficultés de résolution du système (2) d'équations intégrales enchaînées sont dues à la présence de $\mathrm{U}(n+1/\sigma)$ au second membre. Notre méthode va consister à introduire des quantités $\mathrm{V}(n/\sigma)$ fonctionnelles des $\mathrm{U}(n/\sigma)$ déterminées par un système d'équations intégrales échappant à un tel inconvénient. Nous poserons donc :

$$(3)\qquad \mathrm{V}(n/\sigma)=\mathrm{U}(n/\sigma)+i\int d\omega_1\,d\omega'\langle n\,|\,\mathrm{G}(\sigma,\sigma_1)\,|\,n\rangle\,\eta(\sigma,\sigma')\langle n\,|\,\mathrm{H}^-(x')\,|\,n+1\rangle\,\mathrm{U}(n+1/\sigma')$$

en exigeant de plus : $\mathrm{V}(n/-\infty)=\mathrm{U}(n/-\infty)$. $\mathrm{G}(\sigma,\sigma')$ est une matrice diagonale pour le nombre des particules, $\eta(\sigma,\sigma')$ joue pour les surfaces σ le rôle de fonction de Heaviside : égale à 1 pour σ' antérieure à σ, à zéro dans le cas contraire.

(1) G. Jean, *Thèse*, Paris, 1953.

A partir de (3), nous exprimerons $U(n/\sigma)$ en fonction de $V(n/\sigma)$ et de $U(n+1/\sigma)$; de même nous pourrons exprimer $U(n-1/\sigma)$ en fonction de $V(n-1/\sigma)$, de $V(n/\sigma)$ et de $U(n+1/\sigma)$. Portant alors ces expressions dans (2), nous obtenons une relation ne contenant que $V(n-1/\sigma)$, $V(n/\sigma)$ et $U(n+1/\sigma)$. Une manière simple de se débarrasser de ce dernier est d'annuler identiquement son coefficient, ce qui donne une équation déterminant les éléments de matrice de $G(\sigma, \sigma')$, soit

$$(4)\quad \langle n | G(\sigma,\sigma') | n \rangle = \langle n | n \rangle \delta(\sigma,\sigma') - i\int d\omega_1 \eta(\sigma,\sigma_1) \langle n | H^0(x_1) | n \rangle \langle n | G(\sigma_1,\sigma') | n \rangle$$
$$- \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \eta(\sigma,\sigma_1) \langle n | H^+(x_1) | n-1 \rangle \langle n-1 | G(\sigma_1,\sigma_2) | n-1 \rangle$$
$$\times \eta(\sigma_2,\sigma_3) \langle n-1 | H^-(x_3) | n \rangle \langle n | G(\sigma_3,\sigma') | n \rangle$$

ou sous forme opératorielle :

$$(4')\quad G(\sigma,\sigma') = I\,\delta(\sigma,\sigma') - i\int d\omega_1 \eta(\sigma,\sigma_1) H^0(x_1) G(\sigma_1,\sigma')$$
$$- \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 \eta(\sigma,\sigma_1) H^+(x_1) G(\sigma_1,\sigma_2) \eta(\sigma_2,\sigma_3) H^-(x_3) G(\sigma_3,\sigma'),$$

$G(\sigma, \sigma')$ ainsi définie, il reste pour les $V(n/\sigma)$ le système d'équations intégrales, ayant la forme demandée au départ :

$$(5)\quad V(n/\sigma) = V(n/-\infty) - i\int d\omega' \eta(\sigma,\sigma') \langle n | H^0(x') | n \rangle V(n/\sigma')$$
$$- i\int d\omega' \eta(\sigma,\sigma') \langle n | H^+(x') | n-1 \rangle V(n-1/\sigma')$$
$$- \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega' \eta(\sigma,\sigma_1) \langle n | H^+(x_1) | n-1 \rangle$$
$$\times \langle n-1 | G(\sigma_1,\sigma_2) | n-1 \rangle \eta(\sigma_2,\sigma') \langle n-1 | H^-(x') | n \rangle V(n/\sigma').$$

Comme de plus il résulte des équations donnant $G(\sigma, \sigma')$ que l'opérateur $\int d\omega_1 \langle n | G(-\infty, \sigma_1) | n \rangle \eta(\sigma_1, \sigma') \langle n | H^-(x') | n+1 \rangle$ est identiquement nul, la condition $V(n/-\infty) = U(n/-\infty)$ est automatiquement satisfaite.

Pour simplifier notons $G^-(\sigma, \sigma')$ l'opérateur $\int d\omega_1 G(\sigma, \sigma_1) \eta(\sigma_1, \sigma') H^-(x')$ et considérons la relation déduite de (3)

$$(6)\quad (-i)^m \int d\omega_1 \ldots d\omega_m \left[\prod_0^{m-1} \langle n+j | G^-(\sigma_j, \sigma_{j+1}) | n+j+1 \rangle \right] U(n+m/\sigma_m)$$
$$- (-i)^{m+1} \int d\omega_1 \ldots d\omega_{m+1} \left[\prod_0^{m} \langle n+j | G^-(\sigma_j, \sigma_{j+1}) | n+j+1 \rangle \right] U(n+m+1/\sigma_{m+1})$$
$$= (-i)^m \int d\omega_1 \ldots d\omega_m \left[\prod_0^{m-1} \langle n+j | G^-(\sigma_j, \sigma_{j+1}) | n+j+1 \rangle \right] V(n+m/\sigma_m).$$

Si la série ayant pour terme général la quantité du second membre est convergente, nous pouvons ajouter les relations (6) obtenues en faisant successivement $m = 0, 1, 2, 3, \ldots$, $U(n/\sigma)$ est alors donné par la série ayant pour terme général le second membre de (6). Si, en particulier nous pouvons admettre, comme dans la méthode de Tamm-Dancoff ([2]), que $U(n/\sigma)$ tend vers zéro quand n augmente indéfiniment, nous remplissons une des conditions de convergence de la série et si nous approchons la somme de cette dernière en prenant successivement le premier terme, puis les deux premiers, puis les trois premiers, etc., on obtiendra les valeurs de $U(n/\sigma)$ résultant de la méthode de Tamm-Dancoff, en supposant successivement les $U(n/\sigma)$ nuls à partir du rang $n+1$, puis $n+2$, puis $n+3$, etc. Mais on doit remarquer que l'hypothèse propre à la méthode de Tamm-Dancoff n'est pas nécessaire pour la validité de nos résultats, car il est bien évident sur (6) que les termes du second membre peuvent tendre suffisamment vite vers zéro même dans le cas où les $U(n/\sigma)$ augmenteraient indéfiniment avec n.

ÉLECTRICITÉ. — *Vérification d'une théorie descriptive des oscillations de relaxation.* Note de M. **Pierre Jean**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les conditions d'oscillation d'un oscillateur de relaxation, prévues par une théorie établie précédemment, sont vérifiées dans le cas d'un oscillateur à lampe au néon ou à thyratron.

Nous avons déjà expliqué ([1]) comment les oscillations de relaxation pouvaient être décrites par une équation différentielle du premier ordre

$$\frac{dy}{dt} = \varphi(y) \qquad y = 0 \tag{1}$$

à condition d'admettre pour $\varphi(y)$ une fonction bivalente de y dans un certain intervalle $y_1 < y < y_2$ et telle que :

sur la branche $y < y_2$:

$$\varphi(y) < 0; \tag{2 a}$$

sur la branche $y > y_1$:

$$\varphi(y) > 0. \tag{2 b}$$

Nous avons appliqué ces conditions aux oscillateurs de relaxation fonctionnant avec une lampe au néon ou un thyratron. Dans les deux cas le montage employé est le suivant : une source de tension continue E charge un condensateur de capacité C à travers une résistance R; aux bornes du condensateur est placé le tube étudié monté éventuellement en série avec une résistance r.

([2]) G. Jean, *loc. cit.* où l'on trouvera une bibliographie.

([1]) P. Jean, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 36 S.

L'application directe de la loi d'Ohm donne, V étant la différence de potentiel aux bornes du condensateur $V'\varphi(V) + V = 0$, en posant

$$\frac{RCV}{V - E + Ri} = \varphi(V),$$

i étant le courant traversant le tube. Ou encore en introduisant la différence de potentiel v aux bornes de la lampe, $v'\varphi(v) + v = 0$, avec

$$\varphi(v) = \frac{RC[v + r\,i(v)]}{v - E + [R - r]\,i(v)}.$$

C'est $i(v)$ qui introduit la bivalence de $\varphi(v)$ comme le montre la caractéristique statique du tube (*fig* 1), déterminée expérimentalement, sur laquelle on constate que, tant que la différence de potentiel v est inférieure à v_a, le tube reste éteint et $i = 0$; la différence de potentiel atteignant la valeur v_a la lampe s'allume et ne s'éteindra que sous la tension v_e ($v_e < v_a$), le courant passant alors brusquement de la valeur i_0 à zéro.

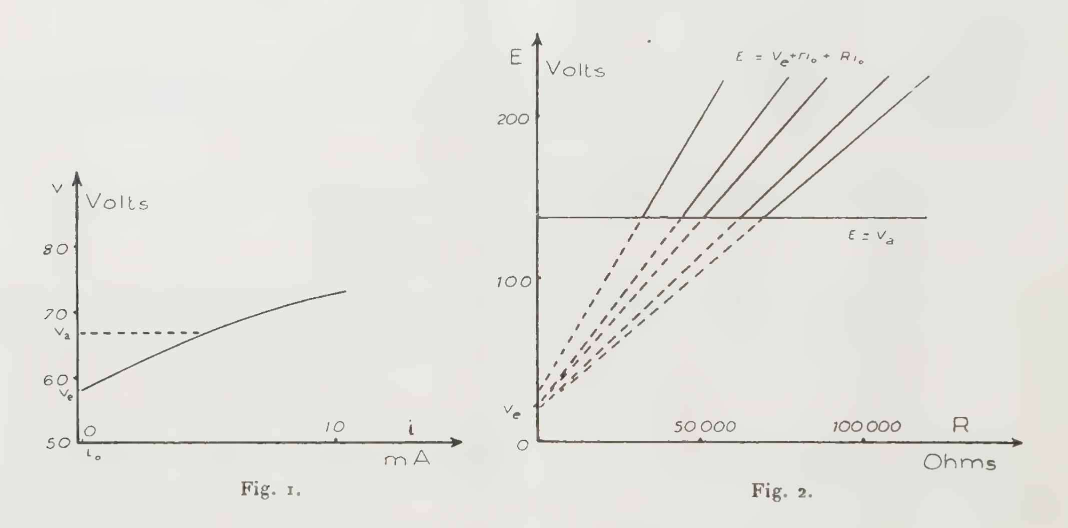


Fig. 1. Fig. 2.

Les conditions (2 *a*) et (2 *b*) énoncées plus haut s'écrivent alors

(3 *a*) $$E > v_a,$$

(3 *b*) $$E < v_e + (R + r)\,i_0.$$

L'oscillateur étant alimenté par une tension E à travers une résistance R, les conditions d'oscillations se représenteront dans le plan (E, R) par la région satisfaisant aux inégalités précédentes, région limitée par les droites

(4 *a*) $$E = v_a,$$

(4 *b*) $$E = v_e + r i_0 + R i_0.$$

Après avoir déterminé statiquement les valeurs de v_a, v_e et i_0 on a construit ces deux droites et l'on a vérifié que leurs ordonnées à l'origine sont respectivement v_a et v_e et leurs pentes o et i_0.

Cas de la lampe au néon. — On a utilisé une lampe Mazda NC 65 TA que l'on a placée directement aux bornes du condensateur ($r = 0$); on a alors trouvé :

	v_a.	v_e.	i_0.
Statiquement.........	68,5 V	57 V	70 μA
Graphiquement.......	67 V	55,5 V	69 μA

La vérification est donc satisfaisante.

Cas du thyratron. — Le tube utilisé est un tube Mazda 884. Il est nécessaire de le monter en série avec une résistance r, pour limiter la valeur du courant qui le traverse. Nous avons alors constaté, aussi bien par l'étude statique que par la construction des droites $E = v_e + ri_0 + Ri_0$, que la valeur de i_0 varie avec la résistance de décharge r, comme le montre le tableau ci-dessous :

r.........	500	700	950	1350	1750	Ohms
i_0.........	3,34	2,72	2,26	1,86	1,52	mA

On a donc non pas une seule droite (4 *b*) mais une famille de droites, chacune correspondant à une valeur de r différente (*fig.* 2). Les ordonnées à l'origine de ces droites doivent être pratiquement confondues, ri_0 étant petit devant v_e et très lentement variable avec r. Les tensions d'allumage et d'extinction sont alors $v_a = 138$ V, $v_e = 20$ V; elles ne dépendent pas de r.

L'étude de la variation de i_0 avec r dans le cas du thyratron nous a incité à rechercher s'il n'en serait pas de même pour la lampe au néon. L'étude entreprise nous a montré que dans ce cas i_0 est indépendant de r jusque vers $r = 50\,000\,\Omega$. A partir de cette valeur on obtient un dédoublement de la valeur de i_0 et pour des valeurs supérieures de la résistance il a été mis en évidence un nouveau type d'oscillations dont l'étude est en cours.

En conclusion, la théorie que nous avons formulée donne des résultats satisfaisants. Il est cependant nécessaire de vérifier si ces résultats sont encore valables pour des fréquences plus élevées où les valeurs de v_a, v_e, et i_0 varient, comme nous avons pu d'ailleurs le constater sur la lampe au néon.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'initiation des décharges électriques dans le vide.*

Note (*) de M. **Robert Arnal**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Il est généralement admis que les décharges électriques dans le vide qui constituent le « claquage » se produisent lorsqu'un nombre suffisant de particules frappent la surface d'une électrode pour élever localement sa température jusqu'à son point de fusion. Si dans un vide statique inférieur à 10^{-7} mm de mercure (tube scellé) et pour des surfaces dégazées, cette initiation est due à un courant d'émission froide, il n'en est plus

(*) Séance du 17 mai 1954.

de même dans un vide dynamique (10^{-6} à 10^{-4} mm Hg) et avec des surfaces non dégazées. Dans ce cas, le claquage est précédé par un régime de microdécharges, constituées de particules électrisées émises en cascade par émission secondaire de l'une à l'autre surface dont nous avons montré précédemment l'existence et que nous avons analysées : elles sont composées principalement d'ions hydrogène positifs dans un sens, d'ions hydrogène négatifs et d'électrons dans l'autre ([1]).

Pour déterminer d'où vient l'hydrogène, nous avons fait une étude comparative de plusieurs métaux pour lesquels les conditions d'équilibre avec l'hydrogène varient dans de larges limites. Il en résulte de grandes différences dans le régime des microdécharges. Mais, seule, l'anode entraîne ces variations : un régime unique est obtenu avec une même anode quel que soit le matériau de la cathode. Le seuil de claquage pour des électrodes venant d'être polies est d'autant plus bas et le courant moyen d'autant plus élevé que la faculté de diffusion de l'hydrogène est plus grande; par exemple, pour une distance de 3 mm et toutes choses égales par ailleurs, les microdécharges commencent à 30 kV pour le tantale, 45 kV pour le cuivre, 60 kV pour le magnésium et 65 kV pour le béryllium. Le cuivre fondu sous vide fut ensuite essayé : il se produit des décharges au même seuil mais beaucoup plus rares qu'avec le cuivre ordinaire. Ainsi, il n'est pas possible de supprimer d'une manière absolue ces décharges mais l'emploi de métaux ne diffusant pas l'hydrogène ou fondus sous vide entraîne une forte diminution du courant moyen.

J'ai cherché ensuite si le seuil des microdécharges était déterminé entièrement par l'initiation du processus de cascades qui se développerait toujours une fois amorcé. Dans ce but, une électrode est bombardée artificiellement par un faisceau d'électrons ou d'ions lithium accélérés à la même tension que celle appliquée entre les électrodes. Ces deux agents donnent naissance à des décharges dès que l'intensité du faisceau tombant sur une surface de 1 mm² est de l'ordre de $1/10^{6}$ de microampère. Si l'on augmente l'intensité du faisceau initiateur jusqu'aux environs de 1 μA, les décharges se multiplient et la quantité d'électricité échangée au cours de chacune d'elles diminue jusqu'à ne plus devenir détectable. On met ainsi en évidence un caractère important des microdécharges, à savoir que les particules les alimentant ne sont disponibles qu'en quantité très limitée comme il est naturel pour de l'hydrogène. D'autre part, les décharges n'apparaissent en présence d'un faisceau d'électrons ou d'ions externe que si un certain voltage minimum, fonction de la distance interélectrodes est appliqué. De plus, la valeur de ce seuil est la même que sans bombardement et le phénomène obéit à une loi de la forme $V^3/d =$ const. (V : vol-

([1]) R. Arnal, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 308.

tage, d : distance interélectrodes); la constante a pour valeur 0,3 à $0,4.10^{15}$ V^3/cm pour le cuivre. Ainsi, l'initiation ne joue pas de rôle dans la détermination du seuil de claquage. On ne peut donc espérer reculer la limite d'apparition de ces microdécharges en évitant qu'elles soient initiées par émission froide en employant un métal ayant un travail de sortie élevé ou par la qualité du polissage. Au contraire le seuil où elles deviennent apparentes est le voltage pour lequel le rapport de multiplication d'un ordre au suivant sur la même électrode passe par la valeur 1. La série des quantités d'électricité de chaque ordre devient divergente et le processus se développe tant qu'il a de quoi s'alimenter et aussi que le voltage est suffisant pour maintenir ce coefficient au-dessus de 1. Ce dernier facteur intervient souvent, car, par raison de sécurité on emploie des sources de haute résistance interne.

En conclusion, un régime de microdécharges dues à l'existence d'hydrogène adsorbé ou occlus dans les électrodes et se développant par émission secondaire précède les décharges disruptives. Ces dernières étant initiées par le phénomène décrit ci-dessus, leur seuil est déterminé par la géométrie des électrodes (par suite de l'émission secondaire) et par la résistance interne de la source de tension (par suite de la sensibilité de l'échange au voltage).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Coefficient d'atténuation des guides d'ondes chargés par des iris circulaires.* Note de M. **René Combe**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit l'expression approximative de l'affaiblissement d'une onde à symétrie de révolution, possédant une composante longitudinale du champ électrique, se propageant dans un guide circulaire chargé. Les formules obtenues facilitent le calcul des accélérateurs d'électrons.

Nous conservons les notations de notre Note précédente [1], et nous utilisons les unités M. K. S. rationalisées. Si l'on désigne par P_0 la puissance alimentant le guide, par P_t la puissance transmise à une distance z de l'origine, par $P_d\,dz$ la puissance dissipée dans un élément de longueur dz du guide (P_0, P_t, P_d sont des valeurs moyennes), le coefficient d'atténuation γ est défini par $P_t(z) = P_0 \exp(-2\gamma z)$, et $\gamma = P_d/2P_t$. Exprimé en décibels par unité de longueur, il vaut

$$(1)\qquad \Gamma = 10 \log \frac{P_t}{P_t - P_d} = 4,343 \operatorname{Log} \frac{P_t}{P_t - P_d} \sim 4,343 \frac{P_d}{P_t}.$$

Nous calculerons P_t, P_d, et Γ à partir des valeurs des champs calculés pour

---

(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1697.

un guide sans pertes. La puissance P_l est la moyenne de $\mathfrak{P}_l$, flux du vecteur de Poynting $\vec{N}$ à travers la surface de la partie centrale du guide $(0 < \rho < a)$:

$$(2) \qquad P_l = \overline{\mathfrak{P}_l} = \iint \overline{\vec{N}.d\vec{S}} = \iint \overline{(\vec{E} \wedge \vec{H})}.d\vec{S} = \frac{1}{4}\iint \left[\left(\vec{E^*} \wedge \vec{H}\right) + \left(\vec{E} \wedge \vec{H^*}\right)\right].d\vec{S}.$$

En limitant les développements en série au premier terme, E_ρ et H_φ s'écrivent [2] :

$$E_\rho = iE_0 \frac{\beta_0}{\chi_0} J_1(\chi_0\rho) \exp i(\omega t - \beta_0 z) \qquad \text{et} \qquad H_\varphi = i\frac{E_0}{Z_0}\frac{k}{\chi_0} J_1(\chi_0\rho) \exp i(\omega t - \beta_0 z);$$

Z_0 est l'impédance intrinsèque du vide. En portant dans (2) :

$$(3) \quad P_l = \frac{1}{4}\int_0^a \int_0^{2\pi} 2\frac{E_0^2}{Z_0}\frac{k\beta_0}{\chi_0^2} J_1^2(\chi_0\rho)\rho\, d\rho\, d\theta = \frac{\pi E_0^2}{Z_0}\frac{k\beta_0}{\chi_0^2}\frac{a^2}{2}[J_1^2(\chi_0 a) - J_0(\chi_0 a)\, J_2(\chi_0 a)].$$

On calcule la puissance P_d dissipée par effet Joule dans les parois métalliques en intégrant le flux de $\vec{N}$ à travers les surfaces latérales du guide, ce qui ne fait intervenir que les composantes tangentielles des champs. E_{tg} est égal à ZH_{tg} ; en négligeant le courant de déplacement devant le courant de conduction, l'impédance d'onde Z vaut $Z = (1 + i)\eta$, avec $\eta = \sqrt{\pi f \mu/\sigma}$; μ est la perméabilité magnétique, et σ la conductibilité électrique du métal. On a $E_{tg} = \eta(1+i)H_\varphi$, $E_{tg}^* = \eta(1 - i)H_\varphi^*$, et

$$(4) \qquad P_d = \frac{\eta}{4}\iint [(1 - i)\, H_\varphi^* H_\varphi + (1 + i)\, H_\varphi H_\varphi^*]\, dS = \frac{\eta}{2}\iint H_\varphi H_\varphi^* dS.$$

Si P_c est la puissance totale moyenne perdue dans une corrugation : $P_c = P_d D = P_1 + P_2 + P_3$, les trois termes correspondant : 1° aux parois cylindriques intérieures $(\rho = a)$; 2° aux parois cylindriques extérieures $(\rho = b)$; 3° aux parois latérales planes $(a < \rho < b)$. Nous trouvons ainsi :

$$(5) \qquad P_1 = \frac{\eta}{2}\int_0^{D-d}\int_0^{2\pi} \frac{E_0^2}{Z_0^2}\frac{k^2}{\chi_0^2} J_1^2(\chi_0 a)\, a dz\, d\theta = \pi\eta \frac{E_0^2}{Z_0^2}\frac{k^2}{\chi_0^2} J_1^2(\chi_0 a)\, a\, (D - d).$$

Pour calculer P_2 et P_3, nous avons besoin de l'expression du champ magnétique H_φ pour $a < \rho \leq b$ [2] :

$$H_\varphi = i\frac{B}{Z_0} F_1(k\rho)\, e^{i\omega t}, \qquad \text{avec} \quad B = E_0 \frac{D}{d} \frac{J_0(\chi_0 a)}{J_0\left(\frac{\beta_0 d}{2}\right)} \frac{1}{F_0(ka)}.$$

En faisant $\rho = b$, il vient

$$(6) \qquad P_2 = \frac{\eta}{2}\int_{D-d}^{D}\int_0^{2\pi} \frac{B^2}{Z_0^2} F_1^2(kb) b\, dz\, d\theta = \pi\eta\frac{E_0^2}{Z_0^2}\left(\frac{D}{d}\right)^2 \left[\frac{J_0(\chi_0 a)}{J_0\left(\frac{\beta_0 d}{2}\right)}\frac{F_1(kb)}{F_0(ka)}\right]^2 bd$$

([2]) W. Walkinshaw, *loc. cit.*

et enfin pour les deux parois planes :

$$(7)\quad P_3 = \frac{\eta}{2}\int_a^b \int_0^{2\pi} \frac{B^2}{Z_0^2} F_1^2(k\rho)\rho\, d\rho\, d\theta$$
$$= \pi\eta \frac{E_0^2}{Z_0^2}\left(\frac{D}{d}\right)^2 \left[\frac{J_0(\chi_0 a)}{J_0\left(\frac{\beta_0 d}{2}\right)}\right]^2 \left\{ b^2 \left[\frac{F_1(kb)}{F_0(ka)}\right]^2 - a^2 \left[\left[\frac{F_1(ka)}{F_0(ka)}\right]^2 - \frac{F_2(ka)}{F_0(ka)}\right] \right\}.$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de Γ calculées au moyen des formules (1), (3), (5), (6) et (7) pour un certain nombre de guides en aluminium, à vitesse de phase constante, caractérisés par les paramètres $\beta = \lambda_g/\lambda_0$, E_0, P_0, et D. Pour tous $\lambda_0 = 10$ cm, et $d/D = 0,75$. L'expérience montre que, pour tenir compte de l'état de surface et des contacts imparfaits, il y a lieu de doubler systématiquement toutes les valeurs d'atténuation. Nous avons utilisé en outre les résultats précédents dans le calcul d'un accélérateur produisant des électrons d'énergie 2,2 MeV. Les pertes totales du guide, long de 2,07 m, et alimenté par une puissance H. F. de 400 kW sont de 12 db (calculées), et de 13,7 db (mesurées).

N° du guide.	D (mm).	2 a (mm).	2 b (mm).	β.	E_0 (V/cm).	P_0 (kW).	Γ (db/m).
1........	10	46,81	87,87	1	9 000	500	0,275
2........	10	33,10	82,86	1	18 000	500	0,81
3........	10	23,40	79,13	1	36 000	500	2,66
4........	20	33,10	82,92	1	18 000	500	0,51
5........	20	23,40	79,59	1	36 000	500	1,68
6........	10	29,38	82,44	0,6952	18 000	500	1,23
7........	10	23,78	82,00	0,4126	18 000	500	2,50
8........	10	31,30	82,18	1	18 000	400	0,97
9........	10	29,14	81,46	1	18 000	300	1,24

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur une extension de la méthode de résonance et son application aux transformateurs statiques.* Note (*) de MM. **Max Teissie-Solier**, **Jean Lagasse** et **Robert Lacoste**, transmise par M. Charles Camichel.

Après avoir brièvement rappelé le principe de la méthode de résonance qui conduit à la détermination des inductances des fuites totales des machines à courant alternatif, les auteurs présentent une extension de cette méthode qui permet d'augmenter son champ d'application ainsi que la précision des mesures.

La méthode de résonance déjà proposée par deux des auteurs de la présente Note ([1]) permet la détermination de l'inductance des fuites totales des machines à courant alternatif.

(*) Séance du 17 mai 1954.

([1]) M. Teissie-Solier et J. Lagasse, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 146; 78e *Congrès des Sociétés Savantes*, 1953.

Les conditions d'application de cette méthode aux transformateurs et aux machines asynchrones étaient les suivantes : l'enroulement primaire étant alimenté sous la tension nominale, l'enroulement secondaire était fermé sur une batterie de condensateurs de capacité variable. La mesure du courant dans l'un des deux circuits permettait alors la détermination de la capacité réalisant la condition de résonance d'un harmonique existant dans la tension d'alimentation. On déduisait immédiatement de ce résultat la valeur de l'inductance des fuites totales rapportées à l'un quelconque des circuits primaire ou secondaire.

L'extension proposée consiste à insérer les condensateurs en série avec l'un des enroulements et la source d'alimentation, le deuxième enroulement étant fermé en court-circuit. Le passage d'un harmonique par la résonance est alors constaté, non plus à partir des variations du courant, mais en étudiant les variations, en fonction de la capacité de la tension aux bornes de l'enroulement alimenté.

Cette disposition permet d'accroître la précision. En effet, l'appareil de mesure utilisé au préalable, le plus souvent du type thermique, tenait compte à la fois, des termes fondamental et harmonique, alors que la précision de la mesure qui dépend de l'appréciation d'un maximum est directement fonction du rapport de ces deux termes. Or, dans un circuit résonant série, les rapports I_h/I_f et V_h/V_f des termes harmonique et fondamental du courant et de la tension, sont liés par la relation $V_h/V_f=(I_h/I_f)\sqrt{(r^2+n^2L^2\omega^2)/(r^2+L^2\omega^2)}$. Pour un même taux d'harmonique dans la tension d'alimentation, les facteurs de surtension intervenant lors de la résonance sont donc nettement plus importants dans l'extension proposée, et la précision est d'autant plus grande que le rang de l'harmonique est lui-même plus élevé.

Il en résulte dès lors que c'est la seule méthode utilisable, dans le cas où la tension d'alimentation ne possède pas un taux d'harmonique suffisant.

La comparaison des deux variantes de la méthode de résonance a été expérimentée sur plusieurs machines et en particulier sur un transformateur triphasé 6 000 kVA, 15/60 kV couplage étoile-triangle. Les valeurs de la réactance des fuites totales $N_1\omega$ déterminées par ces deux variantes et ramenées côté basse-tension, ont été ensuite comparées à la valeur déduite de l'essai en court-circuit du transformateur (méthode de Kapp). Les résultats des mesures effectuées à l'aide d'un analyseur d'harmoniques figurent dans le tableau ci-dessous, ils permettent de juger du parfait accord existant entre les valeurs obtenues par les diverses méthodes.

	Résonance.				
	Nouvelle méthode.		Ancienne méthode.		Kapp.
Rang de l'harmonique.........	7	11	7	11	–
$N_1\omega$ (ohm)..................	2,63	2,645	2,65	2,64	2,65

Ainsi, la nouvelle extension de la méthode de résonance apparaît comme particulièrement intéressante, puisque en plus des avantages inhérents à la méthode elle-même, elle présente les suivants :

a. Augmentation de la précision de la mesure des inductances des fuites totales.

b. Possibilité de leur mesure quel que soit le taux d'harmonique dans la tension d'alimentation.

c. Détermination simple de ces grandeurs dans le cas de circuits ou de machines comportant des enroulements secondaires dont les bornes sont inaccessibles ou qui sont de nature différente des enroulements primaires.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'étude théorique du spectre de vibration de l'oxyde azoteux*. Note de Mme **Marie-Louise Grenier-Besson** et M. **Gilbert Amat**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les niveaux de vibration de la molécule N_2O peuvent en première approximation être représentés par la formule :

$$\frac{E}{hc} = \omega_1^0 v_1 + \omega_2^0 v_2 + \omega_3^0 v_3 + x_{11} v_1^2 + x_{22} v_2^2 + x_{33} v_3^2 + x_{23} v_2 v_3 + x_{13} v_1 v_3 + x_{12} v_1 v_2 + x_{ll} l_2^2. \quad (1)$$

A un degré de précision plus élevé, par suite de l'interaction de résonance anharmonique du type de Fermi-Dennison existant entre les niveaux 0 0° 0 et 1 2° 0, cette formule n'est valable que pour la somme des énergies des composantes de chaque multiplet de résonance. Utilisant les résultats expérimentaux [1] récemment obtenus par divers auteurs et par nous-mêmes, nous avons entrepris le calcul des constantes vibrationnelles figurant dans l'équation (1), en tenant compte de l'interaction de résonance anharmonique, le coefficient d'interaction étant défini par [2] :

$$\left(v_1, v_2, l_2, v_3 \left| \frac{H}{hc} \right| v_1 - 1, v_2 + 2, l_2, v_3\right) = -\frac{W}{2}\left[(v_2+2)^2 - l_2^2\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{v_1}{2}\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

En fait, la comparaison des intervalles existant entre les composantes des divers multiplets de résonance semble conduire à des résultats incompatibles avec la formule (2) : on observe, en particulier, que les doublets Σ^+ s'écartent

(1) G. Herzberg et L. Herzberg, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1551; P. Barchewitz, M. L. Grenier-Besson et G. Amat, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 2323; H. W. Thompson, et R. L. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, 220, 1953, p. 435; A. E. Douglas et C. K. Møller, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 275; G. Amat, P. Barchewitz et M. L. Grenier-Besson; *J. Phys. Rad.*, 1954 (à paraître).

(2) H. H. Nielsen, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 90.

et que les triplets Σ^+ se resserrent, lorsque v_3 croît. Ainsi que J. H. Taylor, W. S. Benedict et J. Strong (3) l'ont suggéré pour la molécule CO_2, on obtiendrait des résultats plus cohérents en supposant que W est, lui-même, fonction des nombres quantiques (4).

En définissant le coefficient d'interaction au moyen de l'équation (2), nous avons obtenu les valeurs suivantes pour les constantes vibrationnelles figurant dans l'équation (1) :

$$\omega_1^0 = 1282,11, \quad \omega_2^0 = 588,43 \quad \omega_3^0 = 2238,85;$$
$$x_{11} = -5,21, \quad x_{22} = -0,17, \quad x_{33} = -15,10;$$
$$x_{23} = -14,22, \quad x_{13} = -27,26, \quad x_{12} = 0,52;$$
$$x_{ll} = 0,52, \quad W = 40,0.$$

Compte tenu de la réserve faite ci-dessus, les nombres d'onde calculés à partir de ces valeurs pour les singulets, doublets et triplets de résonance sont en assez bon accord avec les nombres d'onde observés (5).

Un calcul plus précis nécessiterait la connaissance de résultats expérimentaux supplémentaires. Par ailleurs, il serait souhaitable de reprendre l'étalonnage de certaines bandes, pour lesquelles on ne possède que des valeurs anciennes déterminées avec une dispersion insuffisante. Il faudrait enfin tenir compte d'une résonance anharmonique possible entre les niveaux $0\,0^0\,1$ d'une part, et les niveaux $2\,0^0\,0$, $1\,2^0\,0$, $0\,4^0\,0$ d'autre part.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Diffusion des électrons par les ondes élastiques d'agitation thermique dans les cristaux.* Note de M. **Jean Laval**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans un cristal formé par N motifs de g atomes, l'agitation thermique est décomposable en $3Ng$ oscillations harmoniques progressives, planes, pilotées par les vecteurs d'onde $\mathbf{M}+\mathbf{S}$, $\mathbf{M}+\mathbf{T}$, ..., de fréquence $\nu_{S\alpha}\nu_{T\beta}\ldots$, $\mathbf{M}$ étant une translation du réseau polaire; $\mathbf{S}$, $\mathbf{T}$, ... les vecteurs d'onde fondamentaux (1), au nombre de N; $\alpha, \beta, \ldots = 1; 2; \ldots 3g$.

L'agitation thermique module le potentiel électrique à l'intérieur du milieu cristallin. Si l'on fait l'analyse harmonique de ce potentiel, on trouve, outre

(3) J. H. Taylor, W. S. Benedict et J. Strong, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1884.

(4) La théorie ne permet pas pour l'instant de préciser la forme de cette fonction. Taylor, Benedict et Strong ont proposé la formule empirique suivante :

$$W^2 = W_0^2\left\{1 - \beta_2\left[\left[(v_2+2)^2 - l_2^2\right]^{\frac{1}{2}} v_1^{\frac{1}{2}} - 2\right] - \beta_3 v_3\right\}.$$

(5) G. Amat et M. L. Grenier-Besson, *J. Phys. Rad.*, Juillet 1954 (à paraître).

(1) J. Laval, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 64, 1941, p. 1.

une composante restée triplement périodique, donnant lieu aux réflexions sélectives des électrons selon la loi de Bragg, des oscillations progressives, qui forment des trains d'ondes planes, produites par 1, 2, ... oscillations harmoniques des atomes. Une seule oscillation atomique, de fréquence $\nu_{s\alpha}$, engendre dans le potentiel électrique des oscillations qui ont la même fréquence $\nu_{s\alpha}$, pilotées par les vecteurs d'onde $(\mathbf{M}+\mathbf{S})$ et $-(\mathbf{M}-\mathbf{S})$, de sorte que les plans d'onde de potentiel se confondent avec les plans d'onde élastique. De même, deux oscillations atomiques, de fréquences $\nu_{s\alpha}$, $\nu_{T\beta}$, développent dans le même potentiel des oscillations dont les fréquences sont $|\pm\nu_{s\alpha}\pm\nu_{T\beta}|$ et les vecteurs d'onde $(\mathbf{M}\pm\mathbf{S}\pm\mathbf{T})$ ou $-(\mathbf{M}\pm\mathbf{S}\pm\mathbf{T})$ selon que la somme $\pm\nu_{s\alpha}\pm\nu_{T\beta}$ est positive ou négative, etc. Quand les oscillations atomiques qui prennent part à leur formation deviennent plus nombreuses, les oscillations harmoniques du potentiel se multiplient mais en même temps elles s'annulent.

Comme les strates cristallines, qui constituent des ondes de potentiel immobiles, les ondes de potentiel progressives réfléchissent sélectivement les électrons. Si $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k}'$ sont les vecteurs d'onde des électrons incidents et diffusés, la réflexion sélective sur les ondes de potentiel pilotées par le vecteur $(\mathbf{M}\pm\mathbf{S}\pm\mathbf{T}\pm\ldots)$ a lieu lorsque

$$\mathbf{k}'-\mathbf{k}=\pm(\mathbf{M}\pm\mathbf{S}\pm\mathbf{T}\pm\ldots).$$

Mais cette réflexion sur des ondes progressives change par effet Doppler la fréquence associée aux ondes électroniques. Les électrons réfléchis prennent ou cèdent au cristal des quantums $h\nu_{s\alpha}$, $h\nu_{T\beta}\ldots$ d'énergie thermique (k' diffère donc légèrement de k).

Les réflexions sélectives sur les ondes de potentiel, formées par l'agitation thermique, sont extrêmement faibles; mais, si minuscule que soit le cristal et quelle que soit son orientation, elles sont toujours extrêmement nombreuses, et rejettent les électrons en tous sens. Le pouvoir diffusant correspondant — c'est-à-dire : le flux des électrons rejetés dans une même direction, rapporté au flux des électrons incidents par unité de section et à l'unité d'angle solide — s'exprime par une série

$$\varpi_1+\varpi_2+\ldots,$$

où ϖ_n est la contribution des réflexions sélectives sur les ondes de potentiel produites par n oscillations harmoniques des atomes. Quand la température du cristal est proche du point de fusion, ϖ_1, ϖ_2, ϖ_3, prennent des grandeurs voisines, la série ne converge rapidement qu'à partir du quatrième terme. Toutefois à basse température et si le vecteur $(\mathbf{k}'-\mathbf{k})$ est petit, le pouvoir diffusant ϖ_1 diffère à peine du pouvoir diffusant global. Il est dû à $6g$ oscillations atomiques seulement, $3g$ pilotées par le vecteur d'onde $\mathbf{M}+\mathbf{S}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}$, les $3g$ autres par le vecteur d'onde $-(\mathbf{M}+\mathbf{S})$, et qui ont donc deux à deux la même fréquence se propageant en sens opposé. L'absorption et la réfraction

des électrons négligées, k′ confondu avec k, le pouvoir diffusant rapporté au motif cristallin, on trouve

$$\varpi_1 = \frac{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2}{\mu} \sum_{\alpha=1}^{3g} \left[\frac{h}{\nu} \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \right]_{s\alpha} \left| \sum_j \sigma_j \mathrm{H}_j \varkappa_{s\alpha}^j \, e^{i2\pi(\mathbf{M}j + \varphi_{s\alpha}^j)} \right|^2 .$$

La position moyenne d'un atome étant définie par deux translations $\mathbf{m} + \mathbf{j}$, la première égale à une translation du réseau, la seconde inscrite dans la maille, la sommation sur j s'étend aux atomes du motif cristallin ; μ est la masse de ce motif, H_j le facteur de Debye-Waller, σ_j le rapport entre l'amplitude de l'onde électronique diffusée par un atome en position $\mathbf{j}$, à la distance unité de cet atome, et l'amplitude de l'onde électronique incidente : c'est à l'approximation de Born

$$\sigma_j = \frac{2me^2}{h^2} \frac{\mathrm{Z}_j - f_j}{(2\pi|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|)^2} .$$

L'oscillation de fréquence $\nu_{s\alpha}$ accomplie par un atome, de masse μ_j, en position $\mathbf{j}$ dans la maille $\mathbf{m}$, ayant pour composantes suivant trois axes rectangulaires $\mathrm{O}x_\gamma$ $(\gamma = 1, 2, 3)$

$$\frac{\rho_{s\alpha\,\gamma}^{j}}{\sqrt{\mathrm{N}\mu_j}} a_{s\gamma} \, e^{i2\pi\left[\nu_{s\alpha} t - \mathbf{S}(\mathbf{m} + \mathbf{j}) + \varphi_{s\alpha\,\gamma}^{j}\right]} \quad \left(\sum_{j\gamma} \left(\rho_{s\alpha\,\gamma}^{j}\right)^2 = 1 \right)$$

le coefficient $\varkappa_{s\alpha}^j$, réel, et la phase $\varphi_{s\alpha}^j$ sont déterminés par l'égalité

$$|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| \, \varkappa_{s\alpha}^j \left(\frac{\mu_j}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} e^{i2\pi\varphi_{s\alpha}^j} = \sum_\gamma (k'_\gamma - k_\gamma) \, \rho_{s\alpha\,\gamma}^{j} \, e^{i2\pi\varphi_{s\alpha\,\gamma}^{j}} .$$

Les cristaux diffractent les ondes électroniques et les rayons X suivant les mêmes lois. La diffusion des électrons par l'agitation thermique et la diffusion correspondante des rayons X ([1]), ([2]) varient de même avec la température du cristal et sont liées par les mêmes relations à la fréquence et à la forme des oscillations. Le pouvoir diffusant pour les électrons se déduit du pouvoir diffusant pour les rayons X en remplaçant dans l'expression du second εf_j par σ_j, εf_j étant le rapport entre l'amplitude de l'onde électromagnétique diffusée par un atome à la distance unité de celui-ci, et l'amplitude de l'onde électromagnétique incidente (si les rayons incidents ne sont point polarisés et si θ mesure l'angle de diffusion $\varepsilon = e^2/mc^2 \left[(1 + \cos^2\theta)/2\right]^{1/2}$).

([2]) *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 274, 431 et 623.

FLUORESCENCE. — *Sur la fluorescence de l'iodure de cadmium.* Note de MM. **Sreten Schlivitch** et **G. Monod-Herzen**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une Communication antérieure (¹) l'un de nous signalait la belle fluorescence jaune de certaines préparations d'iodure de plomb précipité par l'iodure de cadmium.

Les recherches que nous avons faites récemment avaient pour but, d'une part (S. Schlivitch), d'étendre à d'autres métaux qu'au plomb les méthodes de recherches très sensibles que ce phénomène permet d'établir : l'étain et surtout l'argent paraissent s'y prêter; et, d'autre part (G. Monod-Herzen), d'établir avec certitude la nécessité, qui paraissait constatée, de la présence de cristaux d'iodure de cadmium dans le produit final, afin de préciser son rôle.

Un lavage à l'eau distillée du produit actif diminue d'abord sa luminosité, puis la rend irrégulière : on distingue des centres séparés lumineux dans une masse obscure. Il est possible (G. Monod-Herzen) d'observer au microscope le comportement d'un cristal unique d'iodure de plomb (qui apparaît presque noir en lumière de Wood) sur lequel on dépose, par évaporation d'une solution aqueuse, de l'iodure de cadmium : on voit ce sel s'illuminer partout où il touche le cristal d'iodure de plomb, qui reste obscur. La luminescence se produit non seulement sur les faces des cristaux d'iodure de cadmium, mais aussi en profondeur, sur des épaisseurs très variables. Le fait que les deux sels en présence soient isomorphes paraît ici jouer un rôle : en effet on peut préparer, par fusion des sels anhydres entre lame et lamelle, un produit luminescent dans la masse, ce qui prouve que le complexe actif n'est pas détruit à 100° C comme on l'avait cru.

D'autre part, l'influence progressive de la chaleur montre que deux produits sont responsables de la lumière émise.

Dès les environs de 55° C non seulement l'intensité de la fluorescence diminue, mais sa teinte change, virant du jaune vert à l'orangé; vers 100° C, la luminosité ayant encore baissé dans l'ensemble, certains points de la préparation, de faibles dimensions, conservent une émission intense et de la couleur primitive. Ces deux couleurs sont encore très visibles à 145° bien que l'ensemble du produit ne soit plus que faiblement lumineux : par refroidissement il reprend à la fois son éclat primitif et l'uniformité de sa couleur. Des études spectrographiques sont en cours pour relier ces faits aux niveaux énergétiques des molécules en présence et en proposer l'interprétation.

(¹) S. Schlivitch, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1023.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la forme du spectre de freinage interne aux basses énergies et l'autoionisation de* ^{90}Sr $\rightarrow$ ^{90}Y *en équilibre.* Note de M. **Gérard-André Renard**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La forme du spectre de freinage interne étudiée par compteur proportionnel est approximativement en accord avec la théorie jusque $\sim$ 5 keV ; au-dessous, elle est en désaccord. Les raies K et L d'autoionisation ont été mises en évidence, l'intensité des raies K est en accord avec la théorie, celle des raies L est beaucoup trop faible.

Une source de ^{90}Sr$\rightarrow$^{90}Y en équilibre, est placée dans le vide, un fin pinceau du rayonnement est canalisé, le rayonnement β dévié par un champ magnétique, seule la composante photonique pénètre par une fenêtre de Formvar de 1 mg/cm² dans un compteur proportionnel cylindrique. Le dispositif expérimental (*fig.* 1), la méthode de mesure et le dépouillement des résultats sont les mêmes que dans les articles précédents ([1]), ([2]).

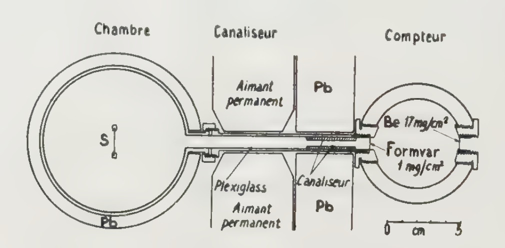


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

Le compteur a été rempli de krypton à une pression de 38 cm de Hg puis à la pression atmosphérique. Diverses portions du spectre ont été obtenues avec des gains différents de l'amplificateur. Tous les points obtenus ont été reportés sur la figure 2, l'écart-type est de 4,5 % jusqu'à $\sim$ 10 keV puis il augmente jusqu'à 8 % dans la région de 20 keV.

Dans la partie peu énergique de la courbe, j'ai reporté d'abord les points expérimentaux bruts. Sur cette courbe on observe un pic dont l'énergie correspond au réarrangement L suivant l'autoionisation consécutif à la désintégration β. Lorsque l'on corrige les points expérimentaux de l'absorption de la fenêtre les imprécisions deviennent très grandes.

Le pic d'énergie $\sim$8 keV est produit par le support en laiton de la fenêtre. Les deux pics respectivement à 14,7 et 16,7 keV proviennent du réarrangement K suivant l'autoionisation. Les résultats portant sur l'autoionisation, seront

(1) G. A. Renard, *J. Phys. Rad*, **14**, 1953, p. 361.
(2) G. A. Renard, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1991.

groupés avec ceux obtenus dans d'autres expériences et feront l'objet d'un article qui sera publié en collaboration avec MM. Bouchez et Michalowitz.

Disons seulement que les intensités K provenant du ^{90}Sr et du ^{90}Y sont de $5{,}8\ 10^{-4}$ autoionisation par rayon β en adoptant un facteur de fluorescence $\varpi = 0{,}67$, alors que la théorie (3) prévoit $5{,}9.10^{-4}$; mais que l'intensité L, pour autant qu'on puisse la déduire de la courbe est de l'ordre de 5.10^{-4} autoionisation par rayon β (avec $\varpi = 0{,}0365$) alors que la théorie (3) prévoit $\sim 50.10^{-4}$; la courbe restante représente le freinage interne j'ai tracé sur la figure le spectre calculé correspondant au ^{90}Y. On peut négliger celui provenant du ^{90}Sr dont la contribution n'est que de quelques pour cent. (En effet, $W_{max(^{90}Sr)} = 0{,}6$ MeV et $W_{max(^{90}Y)} = 2{,}2$ MeV).

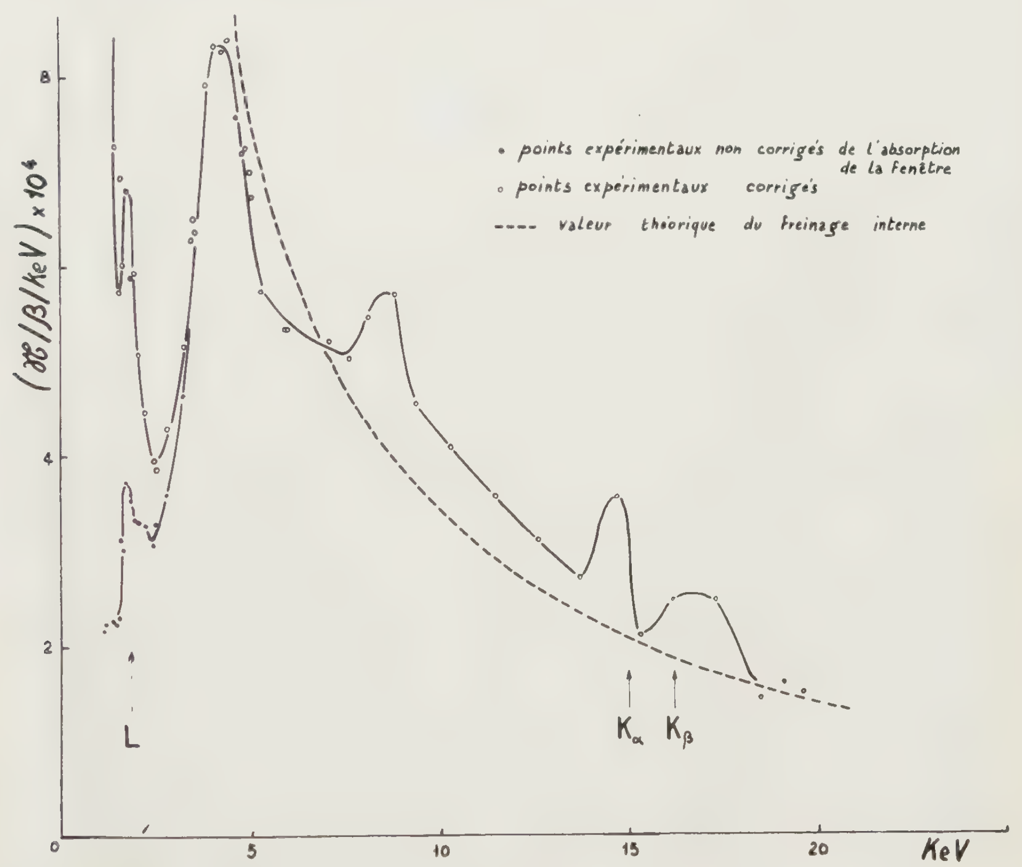


Fig. 2. — Spectre de photons émis par une source de $^{90}Sr \rightarrow {}^{90}Y$ en équilibre. $\mathcal{N}$, nombre de photons par rayon β et par keV.

On remarque que le spectre expérimental est en bon accord avec le spectre théorique, compte tenu des erreurs, dues soit à l'étalonnage de l'intensité de la source $\sim 10\ \%$, à la mesure de l'angle solide $\sim 5\ \%$, à l'évaluation de l'efficacité

(3) J. S. Levinger, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 11.

du compteur (cette erreur doit être faible puisqu'on n'observe pas de différence pour les deux remplissages différents du compteur), à l'évaluation de la transmission de la fenêtre très importante dans les basses énergies, enfin il faut ajouter les erreurs statistiques.

Toutefois, la descente du spectre de 4 à 2,8 keV n'est certainement pas imputable à ces erreurs, ni à une non-linéarité de l'amplification ou de la détection, puique les diverses gammes d'amplification ne changent pas la forme de la courbe. Comme dans le cas du ^{32}P (2) je ne peux expliquer ce désaccord.

RADIOACTIVITÉ. — *Recherches sur la radioactivité de l'atmosphère.* Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Jean Cabannes.

En vol, on a recueilli à moyenne altitude, des traces de poussières radioactives de longue période au moyen d'un dispositif à effet corona (24 avril 1954).

Au sol, on a recueilli les résidus d'échantillons de la neige tombée les 3 et 4 mai 1954; ils ne manifestent qu'une très faible radioactivité à longue période.

Continuant la prospection systématique en vol, à bord de l'avion laboratoire du S.A.L.S., de la radioactivité de l'air, on a cherché à mettre au point un système de captation des particules solides en suspension dans l'atmosphère libre, qui ne présente pas le caractère de sélectionner celles qui sont préalablement et naturellement chargées électriquement, au détriment des particules neutres. On a donc essayé un dispositif mettant en œuvre l'effet « Sella » (1), c'est-à-dire la précipitation des particules par l'effet corona. L'appareil, exposé au vent relatif de la marche de l'aéronef (vitesse 30 à 50 m/s) comporte une cathode, placée à 45 mm d'une anode de 10 cm² de surface frontale. L'alimentation est faite sous une tension continue de 30 000 V et un débit de 10^{-4} A.

Les premières expériences en vol de ce nouveau dispositif (4 et 11 avril 1954), ont permis d'en déterminer les qualités. Elles révèlent que la surface frontale de balayage vaut environ le centième de celle du système précédent généralement employé jusqu'ici. Mais comme ce nouveau dispositif possède, contrairement au précédent, l'avantage de ramasser toutes les particules, indépendamment de leur charge électrique préalable naturelle et de leur mobilité, on peut espérer obtenir de bons résultats pour l'étude du « nuage atomique ». En effet celui-ci ne contient pas exclusivement des particules chargées électriquement par filiation radioactive ou par ionisation naturelle. De plus, on est en droit de supposer que, même dans le cas d'un « nuage atomique » d'origine lointaine et ancienne, les particules qui le composent, indépendamment des produits radioactifs à

(1) *Voir* à ce sujet : Mme P. Curie, *Traité de Radioactivité*, Hermann et Cie, Paris, 1910 et 1935, p. 494.

l'état gazeux dont l'isolement n'est pas envisagé ici, ont des dimensions variables. Ces dimensions sont sans influence sur l'efficacité du système de ramassage par l'effet corona.

La première détection de particules radioactives à longue période, par ce système, a été effectuée à l'altitude de 2 800 m, le 24 avril 1954, à l'état de traces.

Les conditions météorologiques des jours suivants ont amené d'importantes précipitations sur une partie du territoire français. Ces conditions résultant du conflit d'un anticyclone groenlandais avec un cyclone atlantique au large de l'Angleterre, on a pensé que l'on pouvait s'attendre à l'arrivée d'une nouvelle invasion d'air radioactif. On a donc prélevé des échantillons de l'abondante chute de neige sur la montagne du Puy-de-Dôme (altitude 1 465 m) des 3 et 4 mai 1954, on a analysé les résidus solides de ces échantillons, par le procédé habituel ([2]). L'intensité de radioactivité de début, à longue période (de l'ordre de 10 jours ou plus) avait pour valeur le dixième du maximum observé jusqu'à ce jour, par ce procédé ([2]).

Il convient toutefois de préciser que la tête de précipitation locale a eu lieu dans la journée du 2 mai 1954, sous forme d'un mélange de neige et de pluie, d'une hauteur d'eau de 4 mm. Cette précipitation n'a pas été analysée. Il est possible qu'elle ait présenté une activité plus importante.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffraction d'électrons des transformations de l'oxyde de titane* (TiO_2) *en couche mince, sous l'influence de la température.* Note (*) de M. **Pierre Conjeaud**, transmise par M. Paul Pascal.

Les couches minces obtenues par condensation de la vapeur sur un support froid, sont formées d'oxyde à l'état amorphe. Cette forme persiste jusqu'à 550° C. Au-dessus de cette température apparaissent soit l'anatase, soit plus fréquemment un mélange d'anatase et de rutile. Au-dessus de 800° C, le rutile subsiste seul. On n'a jamais observé la présence de brookite.

On connaît trois variétés cristallines d'oxyde de titane TiO_2 : l'anatase, le rutile, tous deux quadratiques, et la brookite rhomboédrique. On signale en outre une forme amorphe, généralement obtenue par précipitation de l'hydrate, suivie de déshydratation ; l'existence de cette forme à l'état anhydre est controversée par certains auteurs.

On admet généralement que l'anatase est la forme stable à basse température (inférieure à 850° C), le rutile celle stable à haute température (supérieure à 1000°). La brookite serait, selon certains, une forme intermédiaire.

([2]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1447.

(*) Séance du 17 mai 1954.

Nous avons préparé des couches minces de TiO_2 (épaisseur : 500 à 1 000 Å environ) en vaporisant de l'anatase ou du rutile sous vide poussé dans un creuset de tungstène porté au blanc et en condensant la vapeur sur un support froid. Ce support était constitué soit par une couche mince de collodion, soit par une face fraîchement clivée d'un halogénure alcalin (ClNa, ClK, INa, IK), soit par une lame de verre. Dans les deux derniers cas, la couche mince était séparée de son support par immersion dans l'eau distillée.

Quels que soient la nature du support et l'état initial de l'oxyde vaporisé (anatase ou rutile), l'examen par diffraction électronique de la couche mince ainsi obtenue fournit un diagramme composé de deux halos très diffus, caractéristiques d'un état amorphe et correspondant aux espacements interatomiques moyens suivants :

$$d_1 = 2,8 \text{ Å}, \qquad d_2 = 1,5 \text{ Å}.$$

Les couches minces d'oxyde de titane amorphe ont été ensuite chauffées sous vide dans l'enceinte du diffracteur. Les diagrammes de diffraction par transmission permettent de contrôler les variations de structure de l'échantillon en fonction de la température, indiquée par un thermo-couple disposé sur la pièce chauffante.

On n'observe aucune modification du diagramme tant que la température demeure inférieure à 550° C, et cela même pour des durées de chauffage prolongées (6 h environ).

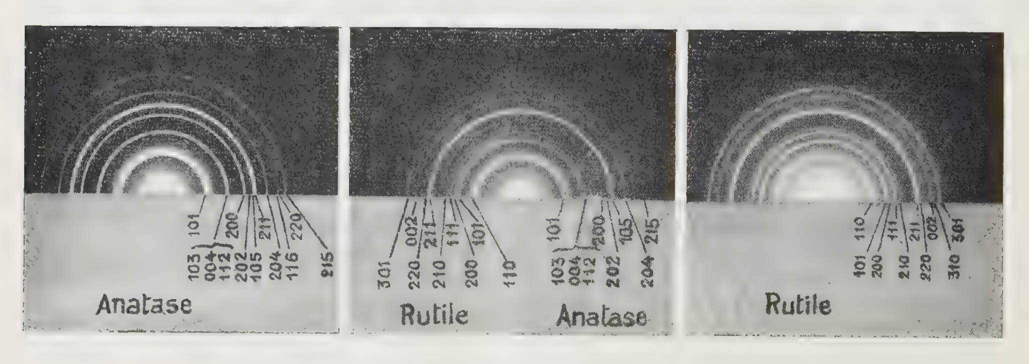


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Dès que l'on dépasse cette température, les halos disparaissent pour faire place à un système d'anneaux fins, indiquant le passage de la préparation de l'état amorphe à l'état cristallin. Le diagramme indique toujours la présence d'anatase, soit seule (diagramme 1), soit plus généralement mélangée de rutile (diagramme 2).

Lorsque la température continue à croître, le diagramme d'anatase tend à disparaître pour faire place à celui du rutile. Au delà de 800°, on observe le diagramme du rutile pur (diagramme 3). Nous n'avons jamais constaté, à aucun stade de l'évolution, la présence de brookite.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexe nitrique du thallium trivalent.*
Note (*) de Mme **Dora Peschanski**, transmise par M. Paul Pascal.

Les mesures du potentiel d'oxydo-réduction du couple thalleux-thallique donnent une valeur plus faible en milieu nitrique qu'en milieu perchlorique (1). Prestwood et Wahl (2) ont trouvé que la vitesse d'échange isotopique entre $Tl^{(I)}$ et $Tl^{(III)}$ est influencée par la présence d'ions NO_3^-. (L'échange est plus rapide en milieu nitrique qu'en milieu perchlorique.) On pouvait donc supposer qu'il y a dissimilation d'une partie d'ions thalleux ou thalliques en présence des ions NO_3^- à la suite de formation de complexes nitriques de thallium. L'étude spectrophotométrique des solutions-mélanges de $Tl(ClO_4)_3$ et de $NaNO_3$ a confirmé cette hypothèse, en ce qui concerne les ions thalliques.

Le perchlorate thallique a été préparé par oxydation à l'eau régale de l'oxyde ou du carbonate thalleux. Après évaporation à sec, le sel thallique a été dissous dans l'eau, précipité par l'ammoniaque et redissous dans l'acide perchlorique 3M. Le Tl^{3+} a été dosé par la méthode de F. Cùta (3). Les solutions de nitrate ont été préparées avec $NaNO_3$ R. P. L'acidité des solutions a été maintenue constante et égale à 2,5 f avec de l'acide perchlorique R. P., la force ionique des solutions étant ajustée à 3,5 avec du perchlorate de sodium.

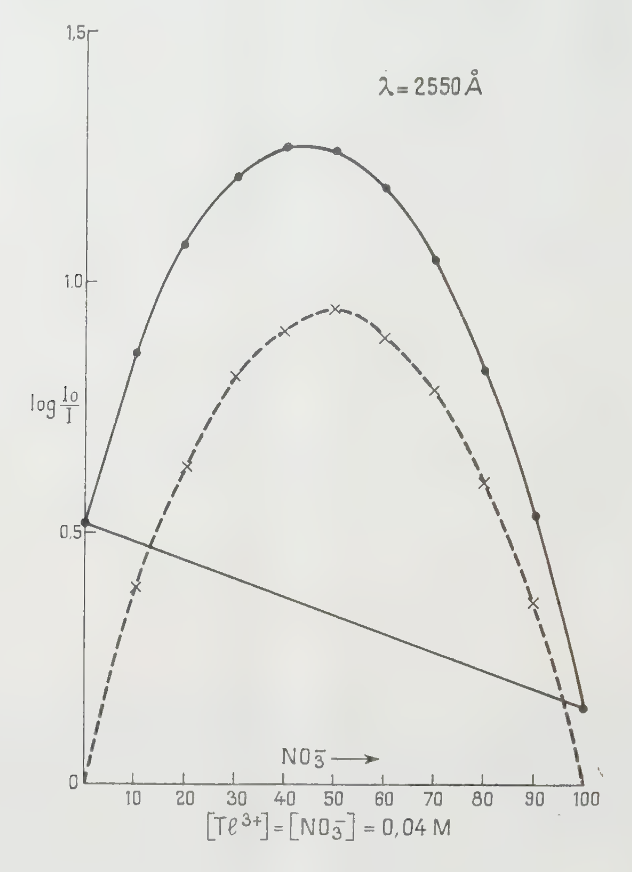
Sur les courbes représentant l'absorption, dans l'ultraviolet, de solutions équimoléculaires (5.10^{-3} à 5.10^{-4} M.) de perchlorate thallique et de nitrate de sodium en fonction de la proportion de constituants, on aperçoit un maximum d'absorption pour les mélanges contenant un ion thallique pour un ion NO_3^-. Une de ces courbes, se rapportant à des mélanges de concentration totale 0,04 M. est représentée sur la figure 1 (trait plein). La position du maximum apparaît nettement sur la courbe des écarts avec l'additivité (courbe en pointillé).

Le déplacement de la position du maximum d'absorption des mélanges non équimoléculaires en fonction du rapport de concentrations de solutions permet de calculer la constante d'équilibre de la réaction $Tl^{3+} + NO_3^- \rightleftharpoons TlNO_3^{++}$. Elle est égale à 18°C à 0,66 (tableau).

$[T^{3+}]$.	$[NO_3^-]$.	*p*.	*x*.	K.	T°.
0,115	0,0115	0,1	0,525	0,68	18 ± 1
0,0284	0,284	10	0,46	0,66	»
0,0576	0,5	8,68	0,44	0,66	»
0,005	0,5	100	0,43	0,65	»
0,005	0,5	100	0,40	0,39	10 ± 1

(*) Séance du 17 mai 1954.
(1) A. A. Noyer et S. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1268.
(2) *Ibid.*, 71, 1949, p. 3137.
(3) F. Čuta, *Collect. Trav. Chim. Tchécosl.*, 7, 1935, p. 33.

(où p est le rapport de la concentration molaire de la solution du nitrate à la concentration du thallium; x la proportion du nitrate dans la solution à absorption maxima et K la constante d'équilibre égale à $Tl^{3+}.NO_3^-/TlNO_3^{++}$.)



En reprenant les données expérimentales de Prestwood et Wahl ([2]) concernant l'échange isotopique entre $Tl^{(I)}$ et $Tl^{(III)}$ en présence de NO_3^- et en calculant à l'aide de la constante K la concentration des ions libres Tl^{3+}, NO_3^- et $TlNO_3^{++}$, on trouve qu'à 10°C l'échange isotopique entre Tl^+ et $TlNO_3^{++}$ est environ 12 fois plus rapide que l'échange entre les ions métalliques Tl^+ et Tl^{3+}.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fixation de la soude par la cellulose-II.* — Note (*) de MM. **Georges Champetier**, **Jean Néel** et **Alain Denis**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les courbes de fixation de la soude en solution aqueuse par la cellulose-I et la cellulose-II ne diffèrent que pour les concentrations en soude inférieures à celles correspondant à la formation de l'alcali-cellulose $\left[2[C_6H_{10}O_5], NaOH\right]_n$. L'allure linéaire de la courbe de fixation de la cellulose-II est analogue à celle que donnerait la répartition de la soude entre deux solvants non miscibles : la cellulose et l'eau.

(*) Séance du 17 mai 1954.

La cellulose-I mise en contact avec une solution aqueuse de soude suffisamment concentrée subit une transformation structurale connue sous le nom de mercerisation et conduisant à la cellulose-II. Ce phénomène, qui se traduit par une modification des paramètres cristallographiques des régions ordonnées des fibres, s'accompagne de variations dans les propriétés physicochimiques du polymère.

Dans un travail antérieur, l'un de nous [1] a montré que les réactions d'hydratation des deux variétés de cellulose, sont différentes et que celles-ci donnent deux hydrates distincts : $\left[2[C_6H_{10}O_5]_{I}, H_2O\right]_n$ et $\left[[C_6H_{10}O_5]_{II}, H_2O\right]_n$.

Nous avons poursuivi cette étude en recherchant si ces différences se manifestent également dans le cas de la fixation de la soude par la cellulose. Les expériences dans lesquelles G. Champetier avait étendu l'application de la méthode des restes aux composés macromoléculaires et qui lui avaient permis de mettre en évidence les alcali-celluloses : $\left[2[C_6H_{10}O_5]_{I}, NaOH\right]_n$; $\left[3[C_6H_{10}O_5]_{I}, 2\,NaOH\right]_n$; $\left[4[C_6H_{10}O_5]_{I}, 3\,NaOH\right]_n$ et $\left[[C_6H_{10}O_5]_{I}, NaOH\right]_n$ ont été reprises dans les mêmes condititions sur des échantillons de cellulose mercerisée.

La courbe de fixation de la soude par la cellulose-II ne présente que peu de différence avec celle relative à la cellulose-I. Elle reproduit les quatre paliers de solvatation caractéristiques des quatre associations moléculaires précédentes. Néanmoins, dans le domaine des faibles concentrations en soude, les deux courbes divergent notablement comme le montre la figure 1.

Alors que la fonction de fixation apparente de la soude sur la cellulose-I est d'allure parabolique jusqu'à la concentration correspondant à la formation du composé $\left[2[C_6H_{10}O_5]_{I}, NaOH\right]_n$, elle est linéaire dans le cas de la fixation de la soude sur la cellulose-II.

L'existence de ce segment rectiligne suggère un mécanisme de réaction différent pour les deux variétés de cellulose. On peut interpréter ce résultat par analogie avec ceux auxquels conduirait l'application de la méthode des restes à un système ternaire hétérogène formé de deux constituants non miscibles P (cellulose) et A (eau) et qui dissoudraient le troisième, B (soude), avec un coefficient de répartition K. En reprenant les notations utilisées dans une précédente publication [2], nous pourrions représenter les résultats de l'analyse des divers échantillons hétérogènes rapportés à un motif-gramme du polymère par les grandeurs a et b relatives respectivement à l'eau et à la soude.

Pour des « restes » différemment essorés après équilibre avec une solution

---

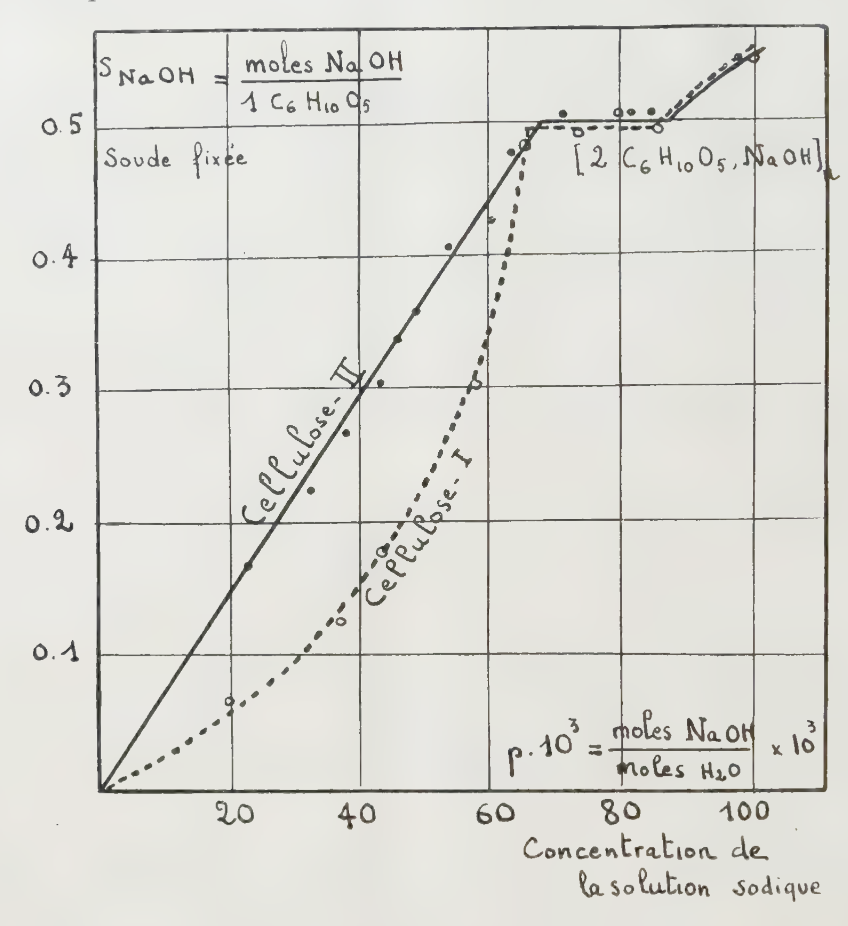
(1) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.

(2) G. Champetier et J. Neel, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 930.

de soude de concentration p, les résultats analytiques seraient de la forme

$$a = \lambda, \qquad b = \lambda p + p',$$

p' étant la concentration de la soude dans le polymère, évaluée en molécules NaOH pour 1 $C_6H_{10}O_5$.



Si $p' = Kp$, $b = (\lambda + K)p$, et les points expérimentaux s'aligneraient sur la droite $b = (a + K)p$.

La solvatation apparente en soude de la cellulose serait $s_B = Kp$ c'est-à-dire une fonction linéaire de p, issue de l'origine.

Cette hypothèse très simple rend donc compte du phénomène observé.

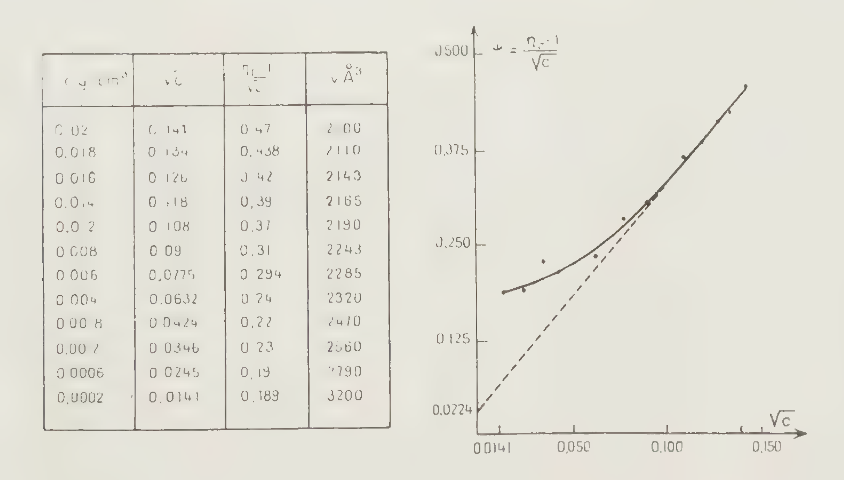
Le comportement du système cellulose-II, eau, soude est donc bien analogue à celui d'un système ternaire formé de deux constituants non miscibles entre lesquels se répartirait un troisième constituant soluble dans les deux premiers. L'apparition du palier de solvatation correspond à un phénomène de saturation et le fait qu'il se produit lorsque le rapport moles NaOH/1 $C_6H_{10}O_5$ dans la phase solide est égal à 1/2, nous amène à conclure que cette saturation est due à la formation d'une association moléculaire $\left[2[C_6H_{10}O_5]_{II}, NaOH\right]_n$.

La cellulose-II semble donc réagir vis-à-vis de la soude comme un constituant homogène. Ce n'est pas le cas pour la cellulose-I dans le réseau de laquelle les possibilités de pénétration de l'eau et de la soude sont inégales suivant les régions plus ou moins ordonnées. Ainsi peuvent s'expliquer les divergences entre les courbes de fixation de la soude par les deux variétés de cellulose, pour des concentrations inférieures à celles correspondant à la mercerisation complète de la cellulose-I.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude viscosimétrique de solutions d'acétate de cuivre.*
Note (*) de M. **Minko Balkanski**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'équation empirique $\psi = A + B\sqrt{c} + Dc^2$ rend compte de la courbe expérimentale $(\eta r - 1)/\sqrt{c} = f(\sqrt{c})$, l'identification des coefficients de cette équation permet de calculer la constante de dissociation du sel et le volume effectif des ions en solution.

Par des mesures viscosimétriques à différentes concentrations nous essayons de déterminer le volume effectif des ions dans la solution considérée et de voir leur arrangement dans la phase liquide. Cette étude a été faite à l'aide d'un tube viscosimétrique qui nous permet d'atteindre une grande précision (erreur relative : 10^{-4}) tout en travaillant d'une façon continue, ce qui évite les dilutions à part, et diminue les erreurs individuelles de l'expérimentateur. Toutes les mesures de temps de chute ont été faites dans un thermostat maintenu à $25° \pm 0,2°$. Les résultats expérimentaux sont présentés sur le tableau qui suit et exprimés sur le graphique.



c g/cm³	$\sqrt{c}$	$\frac{\eta_r - 1}{\sqrt{c}}$	v Å³
0.02	0.141	0.47	2 00
0.018	0.134	0.438	2110
0.016	0.126	0.42	2143
0.014	0.118	0.39	2165
0.0 2	0.108	0.37	2190
0.008	0.09	0.31	2243
0.006	0.0775	0.294	2285
0.004	0.0632	0.24	2320
0.00 8	0.0424	0.22	2410
0.00 2	0.0346	0.23	2560
0.0006	0.0245	0.19	2790
0,0002	0.0141	0.189	3200

Dans la recherche d'une explication de ces résultats nous nous appuyons sur l'hypothèse d'Einstein : les particules dissoutes sont des sphères et le solvant

(*) Séance du 17 mai 1944.

un milieu continu auxquels on applique les formules de l'hydrodynamique des milieux continus : $\eta = \eta_0(1 + 2,5\,\varphi)$, φ est le rapport du volume total des sphères dissoutes au volume du solvant.

Trouvée pour les molécules non chargées cette formule a été appliquée aux solutions aqueuses d'électrolytes pour la première fois par M. E. Darmois. Mlle Sutra [1] a essayé d'utiliser des développements en série.

L'ensemble des résultats expérimentaux peut être représenté par l'équation : $(\eta_r - 1)/\sqrt{c} = A + B\sqrt{c} + Dc^2$.

A est le coefficient de Falkenhagen [2] caractéristique pour l'électrolyte en solution qui peut être calculé par l'équation :

$$A = \frac{1,45}{\eta_0\sqrt{D_0 T}}\sqrt{\frac{y_1 z_1}{z_1 + z_2}}\left[\frac{l_1 z_2^2 + l_2 z_1^2}{4\, l_1 l_2} - \frac{(z_2 l_1 - z_1 l_2)^2}{l_1 l_2\left(\sqrt{l_1 l_2} + \sqrt{l_1 z_2 + l_2 z_1}\sqrt{\dfrac{z_1 + z_2}{z_1 z_2}}\right)}\right]$$

où nous prenons pour CH_3COO^-, $l_1 = 40,9$ et pour Cu^{++}, $l_2 = 50$ [3]. Par le calcul nous obtenons le coefficient $A = 0,0224$, c'est bien la valeur que l'on obtient par l'extrapolation sur l'axe des ψ pour $\sqrt{c} = 0$.

Si nous exprimons la courbe expérimentale par l'équation $\psi = A + B\sqrt{c} + Dc^2$ en considérant les valeurs : $c_1 = 0,02$, $\sqrt{c_1} = 0,141$, $\psi_1 = 0,47$; $c_2 = 0,008$, $\sqrt{c_2} = 0,09$, $\psi_2 = 0,31$ nous pouvons calculer les coefficients B et D de l'équation expérimentale et nous obtenons : $B = 3,2$, $D = -10$.

Une signification physique de ces coefficients est donnée dans la thèse de Mlle Sutra [4], le signe moins devant D indique notamment une dissociation incomplète de l'électrolyte en solution, puisqu'en admettant l'exactitude de la « formule de dilution » on identifie D à A/2 K. Nous pouvons donc calculer la constante de dissociation de l'acétate de cuivre dans le domaine des concentrations considérées : $D = A/2K = 0,0224/2K$; $K = 0,0224/20 = 11.10^{-4}$.

Si l'on compare l'équation d'Einstein qui donne la viscosité $(\eta - \eta_0)/\eta_0 = 2,5\,\varphi$ et l'équation obtenue empiriquement, on peut déduire le volume des particules en solution. En considérant les ions comme sphériques, pour c molécules par litre nous aurons un volume total $c.6.10^{23}\,v$, v étant la somme des volumes des ions donnés par la molécule, ce qui donne $\varphi = c.v.6.10^{23}/10^3 = 6.10^{33}\,cv$ comme nous employons v en Å, c'est-à-dire 10^{-24} cm^3 : et le terme 2,5 de l'équation d'Einstein devient $0,0015\,cv$. Nous obtenons alors $\eta_r - 1 = 0,0015\,cv$ d'autre part, nous avons l'équation empirique : $\eta_r - 1 = A\sqrt{c} + Bc + Dc^{\frac{5}{2}}$.

---

(1) *J. Chim. Phys.*, 43, 1946, p. 189 et 279.

(2) *Elektrolyten*, Leiptzig, 1932.

(3) B. E. Conway, *Electrochimical Data*, Elsevier, 1952, p. 145.

(4) *J. Chim. Phys.*, 43, n° 12, 1946, p. 296.

De ces deux équations nous pouvons tirer v

$$v = \frac{1}{0{,}0015}\left(B + \frac{A}{\sqrt{c}} - Dc^{\frac{3}{2}}\right)$$

Nous voyons ainsi qu'en admettant que la viscosité d'une solution d'électrolyte est due à « l'effet Einstein », c'est-à-dire à l'influence des sphères, que sont les ions entourés de leur eau d'hydratation, sur l'écoulement du liquide, cette viscosité dépend essentiellement du volume de ces sphères qui, de son côté, est une fonction de la concentration et de la dissociation des électrolytes. En faisant dépendre v de $\sqrt{c}$, A et D nous lions la viscosité à la nature de l'électrolyte par la fonction A, à son degré d'hydratation $f(\sqrt{c})$ et à son degré d'association par la fonction D. Étant donné que la grandeur des ions dépend de leur état de dissociation dans la solution donnée, nous exprimons leur volume effectif en solution en fonction de leur nature et de leur hydratation. Nous appellerons « volume du complexe solvaté » ce volume effectif des ions en solution. Il est difficile de donner des valeurs précises du « volume du complexe solvaté » pour chacun des ions en solution étant donné que le v que nous calculons est la somme des volumes des ions donnés par la molécule en solution : $v = \sum_k v_{i_k}$. Nous pouvons seulement faire une estimation approximative en prenant en considération le degré d'hydratation de chacun des ions (Cu^{++} et CH_3COO^-) calculé par d'autres méthodes.

Dans le tableau nous donnons les valeurs de v calculées d'après la formule proposée. Le volume v augmente avec la dilution, ce qui est conforme aux résultats déjà connus.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la variation de porosité des revêtements électrolytiques en fonction des conditions d'électrolyse.* Note (*) de MM. **René Audubert** et **Maurice Bonnemay**, présentée par M. Eugène Darmois.

On rend compte des résultats obtenus par deux méthodes nouvelles de détermination des porosités des revêtements électrolytiques et des variations observées en ce qui concerne des dépôts de chrome sur cuivre, obtenus dans des bains contenant 250 g/l de CrO_3 et des quantités variables de trilon B et de sulfate de soude.

Il a déjà été rendu compte [1] de deux méthodes permettant de déterminer la porosité des revêtements électrolytiques.

La première consiste à étudier l'évolution du potentiel d'une plaque d'un

(*) Séance du 12 avril 1954.

(1) M. Bonnemay, H. Makram et J. Royon, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1086.

métal M recouverte du dépôt étudié et plongeant dans une solution d'un sel de M, en fonction du temps. On constate que la courbe qui représente cette évolution passe par un point remarquable qui permet de définir le temps au bout duquel l'électrolyte traverse le dépôt et entre en contact avec le métal de base. Ce temps de passage caractérise l'épaisseur et la qualité du dépôt.

Cette méthode est recoupée par un procédé utilisant les traceurs radioactifs et qui consiste à activer à la pile atomique le métal de base, puis à étudier la manière dont la radioactivité passe en solution en fonction du temps. Le temps de passage ainsi mesuré est le même que celui qui a été défini par la méthode électrochimique.

On a appliqué ces résultats à l'étude des revêtements de chrome obtenus en utilisant des bains de chromage différents.

Soit le bain : CrO_3, 250 g/l et SO_4H_2, 2,5 g/l ; auquel on ajoute SO_4Na_2 : 0 g/l, 10 g/l, 20 g/l, 40 g/l, 65 g/l; puis on a ajouté au bain classique : 0,25g/l, 1 g/l, 2 g/l de trilon B. Et on a étudié la variation du temps de passage à épaisseur constante. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Épaisseur : 10 μ.

Teneur en SO_4Na_2 (g/l).	Temps de passage (mn).	Teneur en SO_4NA_2 (g/l).	Temps de passage (mn).
0	60	40	160
10	16	65	40
20	20		

On peut voir que le temps de passage est maximum, c'est-à-dire la porosité minimum, pour une teneur de 40 g/l environ de SO_4Na_2. Revenant alors au bain classique, nous avons ajouté des quantités croissantes de trilon B.

Épaisseur : 10 μ.

Teneur en Trilon B. (g/l).	Temps de passage (mn).	Teneur en Trilon B. (g/l).	Temps de passage (mn).
0	60	1	160
0,25	20	2	795

Ce tableau montre l'évolution du temps de passage en fonction de la quantité de trilon B. Il apparaît nettement qu'on obtient une porosité maximum pour une teneur de 0,25 g/l.

Si l'on compare les résultats que nous avons obtenus avec les bains contenant du trilon B et ceux qui sont obtenus avec le bain classique, on constate que le temps de passage est multiplié par 10 environ, donc que la porosité est divisée par cette même valeur.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence des impuretés sur la recristallisation secondaire du fer doux.* Note de M. **Roger Guihaumé**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans une Note antérieure (1), nous avons donné une méthode pour obtenir des cristaux de fer doux de grandes dimensions par laminage à froid suivi de recuit sous hydrogène sec et purifié au-dessous du point de transformation allotropique A_3 (910° C).

La croissance exagérée du grain, qui se manifeste dans cette expérience s'apparente à la recristallisation que l'on qualifie de secondaire, car elle prend naissance à partir d'une matrice primaire recristallisée à grains fins. On ne possède pas encore d'explication acceptée de ce phénomène. J'apporte ici une contribution aux recherches sur ce sujet en étudiant le rôle des impuretés.

Dans mes expériences, la nature des impuretés paraît en effet, constituer un facteur important. Nous avons observé *que les fers doux du type Armco* présentent ce mode de recristallisation, alors que *les fers du type Ugiperval* (obtenus selon le procédé R. Perrin) même chauffés 100 h, au-dessous de A_3 *ne donnent pas naissance à de gros grains.*

Les analyses moyennes de ces fers :

Type.	C.	P.	S.	Mn.	Cu.	Ni.
Armco..........	0,035	$\leq$0,010	0,025	0,035	0,09	0,06
Ugiperval.......	0,040	0,015	0,015	0,100	0,02	–

font ressortir que, pour une même teneur totale en impuretés, les teneurs en cuivre et en manganèse sont fort différentes. Par contre, les micrographies de l'état initial des divers échantillons présentent une grande diversité et l'état cristallographique initial ne semble pas intervenir beaucoup. Ces considérations nous encouragent à avancer une explication chimique plutôt que cristallographique de cette différence de comportement.

Pour en préciser les éléments, nous avons réalisé les expériences suivantes :

a. Deux échantillons d'un même métal, de même épaisseur, préparés de façon identique, écrouis de 80 % ont été traités 50 h à 890° C, l'un dans une atmosphère d'hydrogène, l'autre dans une atmosphère d'argon; ce dernier n'a pas donné de croissance exagérée du grain à l'opposé du premier.

b. Au cours de nos expériences sur le fer Armco, nous avons remarqué

(1) R. Guihaumé, M. Sternberg et P. Lacombe, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 904.

que des échantillons écrouis de 80 %, à partir de plats d'épaisseur variant de 15 à 30 mm ont nécessité des temps d'incubation allant de 15 à 30 h; l'échantillon le plus épais demandant une période d'incubation plus longue avant de donner des gros cristaux secondaires.

Ces observations attirent l'attention sur l'action chimique de l'hydrogène qui serait de réduire les sulfures. En effet, le soufre présent dans les deux fers se trouve à l'état de sulfure; pour l'Ugiperval riche en manganèse il y a formation de SMn qui dissout SFe pour former un sulfure double stable [2]. Dans le fer Armco, la faible teneur relative en manganèse conduit à une répartition du soufre entre fer et cuivre sous forme de Cu_2S et FeS; les chaleurs de formation de ces deux sulfures étant du même ordre : 27 920 et 28 000 cal/mole, il y a formation d'un équilibre déjà signalé par Stedman [3]. Or l'hydrogène réduit lentement Cu_2S à partir de 800° C [4] alors que SMn reste inattaqué jusqu'à 1100° C. On comprend ainsi la différence de comportement du fer Armco et de l'Ugiperval.

Remarquons que nos expériences réalisent la contre-épreuve de celle de Dunn [5] sur les Fe-Si; cet auteur avait montré que la croissance était inhibée par un traitement sous azote entraînant probablement la formation de nitrure, nous montrons qu'en réduisant une impureté (Cu_2S-FeS) on initie la recristallisation.

D'autre part, dans le cas du cuivre, au milieu d'études très diverses, sur des métaux variés, on remarque le travail de Turkalo et Turnbull [6] qui comparent la recristallisation du cuivre OFHC à celle d'un cuivre très pur (99,999 %). Ils signalent que, toutes choses égales par ailleurs, le cuivre OFHC recristallise vers 800-900° C tandis que le cuivre très pur recristallise à 500° C.

Ces résultats et leur interprétation viendraient donc infirmer sensiblement la distinction faite habituellement : jusqu'à présent on classait les recristallisations en deux espèces, en supposant que la croissance secondaire s'effectuait soit à partir d'une phase dispersée, soit à partir d'une texture préférentielle due à l'écrouissage. Ici, au contraire, ces deux facteurs sont requis simultanément, mais de plus la présence d'une impureté particulière (Cu_2S, FeS) serait nécessaire; enfin d'autres impuretés (FeS, MnS) seraient inhibitrices.

---

(2) R. Castro et A. Portevin, *Rev. Metall.*, Juin 1936, p. 407.

(3) Stedman, *Eng. Mining*, 115, 1922, p. 1023.

(4) J. W. Mellor, *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, 3, p. 216.

(5) *A. S. M.*, 1949, p. 123.

(6) *Metals Transactions*, 185, 1949, p. 663.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Réactifs de l'antimoine.*
Note (*) de M. **Pierre Bevillard**, transmise par M. Paul Pascal.

Parmi les réactifs de l'antimoine pentavalent, on recommande la rhodamine B([1]), le violet de méthyle ([2]), plus rarement la gallocyanine ([3]).

Vis-à-vis de la rhodamine B, le molybdène, le tungstène, le vanadium interfèrent avec l'antimoine; la gallocyanine nous paraît offrir un intérêt analytique des plus médiocres du triple point de vue de la netteté, sensibilité et spécificité. L'antimoine réagit sans doute d'une façon toute différente avec ce colorant suivant son état valentiel, contrairement à certaines opinions formulées à ce sujet, pensons-nous. Le métalloïde engagé sous sa forme trivalente donne vraisemblablement un complexe avec la fonction orthodiphénol, la réaction étant à rapprocher de celle fournie par la méthyltrihydroxyfluorone ([4]). Sous sa valence maximum, l'antimoine serait plutôt apte à produire un dérivé d'oxydation lié à l'existence de la fonction amine du réactif.

Nous avions signalé le remplacement possible du violet de méthyle par des colorants aminés du groupe du triphénylméthane (vert malachite, vert brillant). Les réactions observées manquent de spécificité, car le mercure, métal dont la présence est gênante dans la plupart des analyses systématiques, entraîne l'apparition d'une coloration ou d'un précipité analogue ([5]).

La propriété quasi permanente des réactifs de l'antimoine étant de posséder une fonction amine, substituée ou non, nous avons examiné quelques matières colorantes se rattachant à cette série.

Le composé formé en présence d'antimoine au maximum possède souvent une couleur voisine de celle du réactif d'origine, mais sa propriété essentielle est sa légère solubilité dans le benzène qu'il colore cependant de manière intense. En l'absence d'antimoine le benzène reste incolore ou prend une teinte jaunâtre.

La gamme des colorants azoïques offre l'avantage d'une très bonne spécificité; le mercure, l'argent, le molybdène en particulier ne provoquent aucune réaction similaire. Les colorants suivants dissous à saturation dans l'alcool, ont été étudiés en milieu acide chlorhydrique concentré.

On additionne 2 cm^3 d'acide chlorhydrique d'une goutte de liquide pour

---

(*) Séance du 17 mai 1954.

([1]) E. Egrive, *Z. anal. Chem.*, 70, 1927, p. 400; *C. B.*, 1, 1927, p. 2579; *A. A.*, 1927, p. 1779.

([2]) V. I. Kuznetsov, *S. Chim. Anal. Russ.*, 2, 1947, p. 179.

([3]) J. V. Dubsky, *Chem. Listy*, 34, 1940, p. 1; *C. B.*, 2, 1940, p. 1331; *A. A.*, 1940, p. 5370.

([4]) P. Wenger, R. Duckert et C. R. Blancpain, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 1427.

([5]) P. Bevillard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 711.

essai et d'une goutte de réactif; on agite vigoureusement après avoir introduit 1 cm^3 de benzène; après décantation, le benzène présente une couleur plus ou moins intense s'il y avait de l'antimoine pentavalent.

α-naphtylaminoazobenzène : le benzène se colore en rouge. Sensibilité 8 mg Sb par litre;

Diméthylaminoazobenzène : le benzène se colore en rose. Sensibilité 4 mg Sb par litre;

p-aminoazobenzène : le benzène se colore en violet. Sensibilité 2 mg Sb par litre;

Diméthylaminoazobenzène : le benzène se colore en violet. Sensibilité 2 mg Sb par litre.

Nous avons également étudié la réaction avec quelques nouveaux colorants azoïques du groupe du diphényle. Ils doivent être utilisés en milieu acide chlorhydrique 5N car à des concentrations plus fortes, leur coloration propre devient gênante.

Diméthylaminophénylazodiphényle (coloration mauve). Sensibilité 2 mg Sb par litre;

Diéthylaminophénylazodiphényle (coloration mauve). Sensibilité 1 à 2 mg Sb par litre;

Phénylaminophénylazodiphényle (la solution dans l'acide acétique concentré vire du rose pâle au violet). Sensibilité 1 mg Sb par litre.

Signalons encore le bleu de méthylène en solution dans l'acide chlorhydrique 2N donnant un précipité bleu violet qui, contrairement au colorant, est soluble dans le chloroforme qu'il colore en bleu foncé.

De même, nous avons condensé le diazoïque du jaune d'aniline avec des amines envue de l'obtention de nouveaux réactifs :

Le chlorhydrate du jaune d'aniline (aminoazobenzène) est solubilisé à chaud dans l'acide acétique concentré; après refroidissement on diazote par la quantité théorique de nitrite de sodium dissous dans la plus petite quantité d'eau possible. Après quelques minutes on laisse écouler goutte à goutte le liquide rouge foncé obtenu dans une solution acétique contenant l'amine à copuler. Le précipité formé est recueilli sur Büchner, lavé à l'alcool, séché. On le recristallise dans une petite quantité de pyridine, la solution obtenue étant abandonnée une nuit à la glacière. On essore, lave à l'alcool et recristallise dans ce dernier solvant le colorant obtenu.

Diéthylaminophènylazo-azobenzène :

$$(C_2H_5)_2NC_6H_4N{=}N-C_6H_4-N{=}N-C_6H_5,$$

	C.	H.	N.
Calculé	73,95	6,44	19,61
Trouvé..............	73,76	6,71	19,46

Il s'emploie comme son homologue méthylé en présence d'acide chlor-

hydrique 10-12 N. Le benzène se colore en violet. On détecte jusqu'à 2 mg d'antimoine par litre de solution.

Phénylaminophénylazo-azobenzène :

$$C_6H_5-NH-C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$$

	C.	H.	N.
Calculé	76,39	5,04	18,57
Trouvé.............	76,40	5,18	18,59

Le colorant formé en présence d'antimoine n'est plus soluble dans le benzène et les solvants organiques usuels. La solution bleue du réactif dans l'acide chlorhydrique concentré précipite en bleu violet pour des concentrations de 10 mg d'antimoine par litre.

Le jaune d'aniline et le diméthylaminoazobenzène, colorants commerciaux, apparaissent d'un emploi tout à fait recommandable ainsi que le diméthyl ou diéthylaminophénylazo-azobenzène. Ils rendent pratiquement spécifique la détermination de l'antimoine pentavalent.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du sodium sur quelques amines tertiaires β-chlorées.* Note de MM. **Raymond Paul** et **Serge Tchelitcheff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Lorsque l'on fait agir le sodium sur les chloro.3 tétrahydropyrannes, on obtient avec d'excellents rendements les alcools γ-éthyléniques ([1]), ([2]); nous nous sommes donc demandé si la même réaction appliquée aux chloro.3 pipéridines substituées à l'azote ([3]), ([4]) ne pourrait nous conduire par un mécanisme analogue ([5]) aux amines γ-éthyléniques :

$$\underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-CHCl-CH}_{O}-R \xrightarrow{Na} HO.CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-R$$

$$\underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-CHCl-CH}_{N-R'}-R \xrightarrow{Na} R'NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-R$$

Des essais préliminaires effectués avec le diéthylamino-1 chloro-2 éthane nous ont montré qu'une telle réaction était possible, mais en outre que le phénomène était bien plus complexe que dans le cas des éthers β-chlorés. En opérant dans les conditions indiquées pour la préparation des alcools γ-éthyléniques ([1]), ([2]) nous avons obtenu :

([1]) R. Paul et O. Riobé, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 475.
([2]) O. Riobé, *Ann. de Chimie*, (12), 1949, 4, p. 593.
([3]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1945, p. 827.
([4]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, p. 385.
([5]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, C. 109.

1° de l'*éthylène*, caractérisé à l'état de dibromo.1.2 éthane, et de la *diéthylamine*, isolée à l'état de diéthyl-N-N *p*.toluène sulfamide (F 59°; trouvé %, N 6,23; S 14,07) provenant de la réaction attendue :

$$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow{2\,Na} (C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2Na$$
$$\longrightarrow CH_2{=}CH_2+(C_2H_5)_2N-Na\left[\xrightarrow{H_2O}(C_2H_5)_2NH\right]$$

Cette réaction porte sur 30 à 35 % de l'amine chlorée initiale.

2° du bis-*diéthylamino*-1.2 *éthane* ($E_{20}=$ 80-82°. Picrate F = 265°; N % = 17,78 tr.) résultant de la condensation du diéthylaminochloréthane avec la diéthylamine (ou son dérivé sodé) engendrée dans la réaction précédente. Rdt 12 %.

3° et enfin de la *triéthylamine* (Picrate, F = 176°; N % = 16,88 tr.) sur l'origine de laquelle nous reviendrons plus loin. Rdt 30 %.

Des résultats tout à fait analogues ont été obtenus avec le diéthylamino-1 chloro-2 propane. Nous avons pu isoler en effet :

du *propène* et de la *diméthylamine* (diméthyl-N-N p. toluène sulfamide, F = 81°). Rdt 46 %.

du bis-*diméthylamino*-1.2 *propane* (E = 140-142°; N % = 21,53 tr. Picrate, F = 190°; N % = 19,05). Rdt 7 %.

et du *diméthylamino*-1 *propane* (E = 65-67°. Picrate, F = 110°; N % = 17,48 tr.). Rdt 39 %.

Dans le cas de l'éthyl-1 chloro-3 pipéridine, la réaction espérée, conduisant à l'éthylamino-1 pentène-4 est la moins importante (Rdt 7 %) : le produit principal est l'*éthyl*-1 *pipéridine* (Rdt 43 à 54 %) caractérisée par son picrate (F = 172°; N % = 16,40 tr.) et par son sel de pénicilline (F = 158°).

La butyl-1 chloro-3 pipéridine se comporte d'une facon analogue : l'ouverture du cycle est peu importante (Rdt 4 %) et l'on obtient surtout la *butyl*-1 *pipéridine* (Rdt 40 % — $E_{20}=$ 67-68°; N % = 10,2 tr. Picrate : F = 136°; N % = 14,9 tr.).

Ici la déshalogénation paraît être le principal résultat de l'action du sodium divisé. On pourrait donc supposer que le dérivé sodé formé dans un premier temps, assez stable, ne se réarrange pas aussi facilement que dans le cas des séries hydropyranniques et hydrofuranniques [5], et conduirait alors, sous l'action de l'eau, aux amines déshalogénées :

$$\text{(cycle: } CH_2,\ H_2C,\ CH\,Cl,\ H_2C,\ CH_2,\ N-R) \xrightarrow{2\,Na} \text{(cycle: } CH_2,\ H_2C,\ CH\,Na,\ H_2C,\ CH_2,\ N-R) \xrightarrow{H_2O} \text{(cycle: } CH_2,\ H_2C,\ CH_2,\ H_2C,\ CH_2,\ N-R)$$

Cependant, une telle hypothèse est peu satisfaisante, car si, avant de décomposer par l'eau le produit de la réaction, on le traite soit par la glace carbonique, soit par le bromure d'allyle, on n'obtient ni amino-acide, ni allyl.3 pipéridine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par l'amalgame de sodium de l'oxyde de mésityle; tétraméthyl-(2.4.4.5) ββ diméthyl-vinyl-5 hydroxy-2 tétrahydrofuranne* (II). Note de MM. **Joseph Wiemann** et **Robert Nahum**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction dans les conditions indiquées conduit avec de bons rendements au composé $C_{12}H_{22}O_2$ (II), à son produit de déshydratation et à des cétols.

La réduction a été étudiée par Vogel [1], Law [2], Harries et Eschenbach [3], et Claisen [4] par voie électrolytique, l'amalgame d'aluminium et de sodium : les auteurs indiquaient comme produits une cétone cyclopenténique et un cétol [1], [2].

Nous avons obtenu : un composé dihydro-furannique (I), déjà signalé [8] dans la réduction par le magnésium, et que nous avons isolé ici avec un rendement de 35 % ; deux composés cétoliques isomères [5] et un composé hydroxy-furannique (II) isolé avec un rendement de 55 %.

La structure de (II) résulte de l'absence de bande ultraviolette dans la région cétonique, et du fait qu'il conduit à (I) par une déshydratation très facile en cours de distillation ou sous l'action de l'isocyanate de phényle en tube scellé à 15°.

Me, Me, Me, Me, Me, C=CH, O, OH — (II) → Me, Me, Me, Me, Me, C=CH, O, Me — (I)

Les caractéristiques de (II) sont : $C_{12}H_{22}O_2$, trouvé %, C 72,7; H 11,3; calculé %, C 72,6; H 11,1; $É_{12}$ 102-103°; n_D^{20} 1,467; $D_{19°,5}^{4}$ 0,943; R. M. 58,27

[1] *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 598.
[2] *J. Chem. Soc.*, 1912, p. 1016.
[3] *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 29, 1896, p. 380.
[4] *Ann.*, 180, 1876, p. 7.
[5] Kolobielsky et Wiemann, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1039.

pour 58,54; ε 3,85; μ 1,5 D; I. R. [6] 3411 cm^{-1} (OH) et 1682 cm^{-1} (liaison éthylénique); certaines de ces constantes, voisines de celles signalées [7] avaient conduit alors à attribuer la structure proposée ici à un des cétols [5]; certaines propriétés du distillat passant entre 98° et 103° sous 12 mm indiqueraient la présence des deux formes stéréoisomères possibles de II.

Pour (I) il apparaît dans l'infrarouge outre à 1682 cm^{-1}, un maximum à 1585 cm^{-1}, qui résulte de l'insaturation nouvelle de la molécule.

L'identité du produit (I) isolé dans notre réaction et dans la réduction par le magnésium a été vérifiée par ses constantes et par la superposition des spectres infrarouges; néanmoins les données infrarouges signalées antérieurement [8] ne mentionnaient pas la raie à 1585 cm^{-1} et indiquaient une raie à 1652 cm^{-1} qui n'est pas apparente dans nos spectres.

Notre mode opératoire consiste à agiter très fortement un mélange de 32 g d'oxyde de mésityle (additionné ou non d'éther) et d'un volume variable d'eau, avec différents amalgames. La séparation des produits se fait par décantation, extraction, distillation et cristallisation. La méthode, qui nous a permis de suivre la réaction et de l'orienter avec un rendement de 55 % vers le produit (II) (relativement très instable) repose sur l'étude des variations de la constante diélectrique des différentes fractions obtenues au cours de distillations et cristallisations successives.

Les résultats sont les suivants :

1° Au-dessus de 15-20°, le produit dihydrofurannique disparaît complètement.

2° Entre —1° et + 5°, les résultats sont très variables, le rendement en dihydrofurannique est nul pour un volume d'eau de 500 et 2 000 cm^3, maximum pour 1000 cm^3 (35 %).

3° En opérant avec 1000 cm^3 d'eau, mais contenant initialement des quantités variables de soude, nous pouvons faire disparaître complètement le dihydrofurannique, et orienter la réaction vers la formation de l'hydroxytétrahydrofuranne (R. 55 %).

C'est donc la variation de la concentration de la soude croissante pendant la réaction qui détermine l'orientation de celle-ci.

Nous avons vérifié la non-hydratation du composé (I) et la non-déshydratation du composé (II) dans les conditions de la réaction. Les produits (I) et (II) s'obtenant donc directement, la réaction s'expliquerait par la formation intermédiaire d'un radical (*a*), dont l'existence a été déjà formulée par l'un de

---

[6] Nos spectres ont été pris au Centre d'études du rayonnement infrarouge du Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne.

[7] Wiemann et Glacet, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 923.

[8] Kolobielsky, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1718.

nous ([9]), et par son passage à l'état d'ion carbonium (b), ([10]). Chacun de ces deux états intermédiaires engendrant respectivement le dérivé hydroxytétrahydrofurannique et le dérivé dihydrofurannique :

Me, Me, C, CH_2, C, OH, Me (a) C=O   Me, Me, C, CH_2, C^{+}, Me (b) C=O

Ceci permettrait de comprendre pourquoi on ne peut isoler dans ces conditions un dérivé cyclo-propanique qui pourrait se former à partir du radical (a).

CHIMIE ORGANIQUE. — *La preparation de méso-arylanthracènes par arylation directe de l'anthracène.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Charles Degent**, présentée pas M. Charles Dufraisse.

Généralisation d'un procédé de préparation de mésoarylanthracènes qui consiste en la réaction, sur l'anthracène, d'anilines diazotées ou d'acétanilides N-nitrosées, portant des groupements o- et p-nitrés, p-chlorés, p-sulfonés et p-arsoniés.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé que l'on pouvait obtenir un dérivé mésodiarylé de l'anthracène, en l'espèce le mésobis (p-nitrophényl) anthracène, I, par réaction directe de sels de diazonium cristallisés de la p-nitraniline (naphtalènesulfonate-1 et naphtalènedisulfonate-1.5), sur l'anthracène en suspension dans un mélange d'acide acétique, de son anhydride et de son sel de sodium. Nous avons voulu étendre cette réaction et en faire une méthode générale de préparation des mésodiarylanthracènes.

L'arylation de l'anthracène a été faite avec les sels de diazonium de l'o-nitraniline, de la p-chloraniline, de l'acide p-sulfanilique et de l'acide p-arsanilique. Elle n'a pu être obtenue avec le diazo de l'aniline simple.

R = { p-NO_2 (I); o-NO_2 (II); p-Cl (III); p-SO_3H (IV); p-AsO_3H_2 (V) } C_6H_4R / C_6H_4R $C_6H_4AsO_3H_2$(p) (VI)

Nous avons opéré tout d'abord dans le même milieu que précédemment

([9]) Wiemann, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 25.

([10]) Burr-Dewar, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1201.

(*) Séance du 10 mai 1954.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 92.

(acide-anhydride acétiques et acétate de sodium), à 80°, avec le naphtalène-disulfonate-1.5 d'*o*-nitrobenzènediazonium, puis avec les sels internes de diazonium des acides *p*-sulfanilique et *p*-arsanilique et, enfin, avec le sel double formé entre le chlorure de *p*-chlorobenzènediazonium et le chlorure de cadmium.

Nous avons constaté encore que l'on peut remplacer le mélange d'acide et d'anhydride acétiques par l'acétone, à condition d'ajouter de l'acétate de sodium et du chlorure cuivrique; dans ces conditions, la réaction a lieu à la température ordinaire. La forme sous laquelle se trouve le sel de diazonium et la nature du solvant semblent donc avoir peu d'influence sur le cours de la réaction, si l'on a soin d'opérer en présence d'acétate de sodium; ce corps, en effet, aurait la propriété de favoriser la formation d'un acétate de diazohydroxyde, intermédiaire actif générateur de radicaux libres ([2]). En accord avec cette hypothèse, nous avons d'ailleurs remarqué que les acétanilides N-nitrosées, considérées comme tautomères des acétates de diazohydroxydes ([2]), peuvent également produire l'arylation de l'anthracène dans de bonnes conditions.

La réaction ne réussit bien que si elle est conduite en l'absence d'air. En particulier, le naphtalènedisulfonate-1.5 d'*o*-nitrophényldiazonium ne donne un rendement acceptable en mésobis(*o*-nitrophényl)anthracène, II, que si l'on opère en atmosphère d'azote; sans précautions spéciales vis-à-vis de l'air, on n'obtient qu'une quantité infime du produit attendu, la majeure partie de l'anthracène étant transformée en anthraquinone. Il est à noter cependant, que la réaction du sel de diazonium analogue de la *p*-nitraniline, signalée la première fois ([1]), est moins sensible à l'autoxydation, mais elle se produit également dans de meilleures conditions en atmosphère d'azote.

D'autres faits méritent encore d'être signalés. Tout d'abord nous n'avons jamais pu isoler, même en opérant á froid et en atmosphère inerte, de composés diaryldihydroanthracéniques; il ne semble donc pas que ces composés, facilement déshydrogénables en dérivés anthracéniques, aient pu se former intermédiairement. D'autre part, dans le cas de la réaction avec le diazo interne de l'acide *p*-arsanilique, il est possible d'obtenir, à côté du produit principal diarylé, l'acide anthranylène *bis*(*p*-phénylarsonique), V, une certaine proportion de produit monoarylé, l'acide *p*-anthranylphénylarsonique, VI.

Ces résultats nous permettent de penser que ces réactions d'arylation de l'anthracène par les radicaux aryles libres, sont différentes des réactions radicaliques d'alcoylation, d'acylation et de thio-acylation de l'anthracène, obtenues avec les azoïques [2.2'-azoisobutyronitrile ([3])], le tétracétate de

---

([2]) W. E. Bachmann et R. A. Hoffman, *Organic Reactions*, II, 1944, p. 228.

([3]) A. F. Bickel et E. C. Kooyman, *Rec.*, 71, 1952, p. 1137.

plomb [4] et l'acide thioacétique [5]; ces dernières réactions, en effet, procèdent par addition de radicaux libres en 9.10 sur les doubles liaisons conjuguées de l'anthracène, avec production d'anthracènes dihydrogénés en méso.

Dans notre cas, aucune addition des radicaux libres aryles en 9.10 n'est à envisager et l'anthracène serait plutôt transformé en radical anthranyle, puis en biradical anthranylène, par perte de un, puis de deux atomes d'hydrogène, sous l'influence des radicaux libres provenant de la décomposition des acétates de diazohydroxydes intermédiaires, avec libération d'azote. Ces radicaux anthranyles et anthranylènes réagiraient avec les radicaux aryles présents dans le milieu pour donner des mono et des diarylanthracènes. Mais lorsque l'affinité de ces radicaux libres aryles est atténuée par une cause quelconque (gêne stérique, comme dans le cas du diazo de l'*o*-nitraniline), l'oxygène de l'air réagirait de préférence, en donnant de l'anthraquinone.

DESCRIPTION DES DIFFÉRENTS COMPOSÉS OBTENUS. — *Bis(o-nitrophényl)*-9.10 *anthracène* ($C_{26}H_{16}O_4N_2$), II : prismes jaunes (benzène), F_{inst} 410°.

Bis (*p-chlorophényl*)-9.10 *anthracène* ($C_{26}H_{16}Cl_2$), III : prismes incolores (chloroforme), F_{inst} 311°, identifié au produit obtenu par réduction du diquinol provenant de l'action du magnésien du *p*-iodochlorobenzène sur l'anthraquinone [6].

Acide anthranylène bis (*p-phénylsulfonique*) ($C_{26}H_{18}O_6S_2 + 7H_2O$), IV; sels de sodium ($C_{26}H_{16}O_6Na_2 + 3,5H_2O$), de S-benzylthiouronium ($C_{42}H_{38}O_6N_4S_4$): microcristaux incolores (eau). Sel d'aniline ($C_{38}H_{32}O_6N_2S_2 + 1H_2O$) : feuillets incolores (eau).

Acide anthranylène bis (*p-phénylarsonique*) ($C_{26}H_{20}O_6As_2 + 1H_2O$), V : microcristaux jaunes (alcool isoamylique). *Acide p-anthranylphénylarsonique* ($C_{20}H_{15}O_3As$), VI : fines aiguilles incolores (dioxane).

Aucun de ces dérivés sulfonés et arsoniés n'a de point de fusion défini. Les spectres d'absorption U. V. des différents composés obtenus sont analogues à celui du diphénylanthracène. L'oxydation acétochromique de tous ces corps donne de l'anthraquinone.

MINÉRALOGIE. — *Sur l'adhérence entre ciments de laitier ou ciments sursulfatés et matériaux enrobés.* Note de M. **Jacques Farran**, transmise par M. Albert Michel-Lévy

Nous avons étudié le contact liant-agrégat dans les bétons de ciments de

---

[4] L. F. FIESER et S. T. PUTNAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1038.

[5] B. M. MIKHAILOV et A. N. BLOKHINA, *Doklady Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 80, 1951, p. 373.

[6] C. K. INGOLD et P. G. MARSHALL, *Soc.*, 1926, p. 3085.

laitier ou de ciments sursulfatés en utilisant les techniques décrites dans une précédente Note [1].

A. Couche de contact entre ciments de laitier et matériaux enrobés. — Lorsqu'une pâte pure normale ou un mortier 1/3 de ciment de laitier fait prise et durcit au contact d'une surface plane d'agrégat inerte, il se développe d'abord, dans l'interface, des cristaux automorphes et non jointifs de portlandite $Ca(OH)_2$, puis un gel qui recouvre la surface du support encore libre. En arrière du gel, du côté du liant, de fins cristaux enchevêtrés d'aluminates hydratés « hexagonaux » cristallisent, accompagnés de quelques cristaux plus gros de portlandite.

L'étude de la pellicule de contact sur des éprouvettes rompues après des durées de conservation différentes montre que le gel, au cours de son vieillissement, évolue en donnant naissance à des touffes de sulfoaluminate de Candlot accompagnées de sphérolites de calcite. D'autre part, dans une même pellicule examinée immédiatement après décollement, la quantité de sulfoaluminate cristallisé et de sphérolites de calcite est d'autant plus abondante que l'on se rapproche de la périphérie du collage.

Hypothèses concernant la formation de la couche de contact. — Lorsqu'une pâte de ciment de laitier fait prise au contact d'un agrégat inerte, la région de l'interface se sature d'abord en chaux, au moins localement, et des cristaux de portlandite se déposent les premiers. Dans ce milieu riche en chaux, le sulfate, provenant de l'anhydrite additionnée au laitier, se combine à l'alumine pour donner le sulfoaluminate de chaux à un radical sulfaté qui se dépose sous forme de gel et entoure les grains automorphes de portlandite. Lorsque tout le sulfate a été ainsi précipité, l'alumine restante cristallise sous la forme d'aluminates de chaux « hexagonaux » qui s'amoncellent au-dessus du gel. Ultérieurement, le gel de sulfoaluminate à un radical sulfaté, instable, évolue vers la formation de cristaux aciculaires stables de sulfoaluminate de Candlot avec libération d'alumine et de chaux. Cette chaux, née au sein d'un gel, est extrêmement divisée et se carbonate facilement en donnant les sphérolites de calcite qui accompagnent les touffes d'aiguilles de sulfoaluminate.

L'abondance de sulfoaluminate dans les régions du collage les plus accessibles à la diffusion de CO_2 (atmosphérique ou contenu dans l'eau de conservation) montre que la précipitation, à partir du gel, des cristaux stables du sel de Candlot est favorisée par la précipitation simultanée de la chaux sous forme de calcite. Le sulfoaluminate de Candlot se dissocie probablement lui-même, à la longue, puisque sur des éprouvettes vieilles de six mois nous avons observé des cristaux aciculaires de calcite provenant vraisemblablement d'une pseudomorphose des touffes d'aiguilles du sel de Candlot.

---

[1] *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 73.

Conclusions en ce qui concerne l'adhérence. — Le contact entre une pâte de laitier et un agrégat inerte est assuré au début du durcissement par l'intermédiaire de cristaux de portlandite et d'un gel. Au cours du vieillissement, le gel initial se transforme progressivement en un amas de cristaux enchevêtrés de sulfoaluminate de Candlot et de sphérolites de calcite, probablement accompagnés d'un gel d'alumine. La forme aciculaire des cristaux du sel de Candlot et leurs dimensions très ténues, favorables aux type d'adhérence par rugosité, sont peu propices à des adhérences épitaxiques. Ces dernières pourront cependant se manifester au contact d'agrégats calcaires par l'intermédiaire de la portlandite initiale et, probablement aussi, de la calcite finement précipitée à partir du gel.

B. Couche de contact entre ciments sursulfatés et matériaux enrobés. — Après 15 jours de conservation dans l'eau, la pellicule de contact entre ciments sursulfatés et agrégats inertes est constituée par un gel à l'intérieur duquel ont cristallisé de fines aiguilles enchevêtrées de sel de Candlot. Les examens au moyen des rayons X montrent, en outre, de la calcite et de faibles quantités de portlandite. Au cours de son vieillissement, le gel évolue en donnant naissance à des aiguilles de sulfoaluminate de Candlot et à des sphérolites de calcite.

On est ainsi conduit à penser, par analogie avec le cas des laitiers, que lorsqu'une pâte de ciment sursulfaté fait prise au contact d'un agrégat inerte, la pellicule de contact est, à l'origine, suffisamment riche en chaux pour permettre à une partie, au moins, du sulfate de se déposer le long de l'interface sous forme de gel de sulfoaluminate à un radical sulfaté qui évolue ultérieurement vers la formation de sulfoaluminate cristallisé de Candlot, en même temps que de la chaux précipite sous forme de calcite et de l'alumine probablement à l'état de gel.

L'adhérence entre liant et agrégat inerte dans un béton de ciment sursulfaté est donc assurée par un gel au début du durcissement, puis par des cristaux aciculaires de sel de Candlot (peu favorables à des adhérences épitaxiques), et par de la calcite sphérolitique; sur des agrégrats calcaires, cette calcite peut sans doute s'orienter épitaxiquement.

C. Conclusions. — Ainsi, dans les bétons de ciments de laitiers ou de ciments sursulfatés, les couches de contact liant-agrégat sont de nature complexe. La diversité des minéraux qui les constituent, ainsi que leurs formes cristallines, ne sont pas favorables à des adhérences épitaxiques. En particulier, les épitaxies sur agrégats calcaires, faciles et quasi automatiques avec des ciments artificiels, sont beaucoup moins probables avec des ciments de laitier et peuvent devenir exceptionnelles avec des ciments sursulfatés.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude de l'absorption des rayons X par des cristaux courbés au voisinage de l'angle de Bragg.* Note de M. **Gilbert Barrère**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des lignes dues à la transmission des rayons X sous l'angle de Bragg par rapport à un système de plans réticulaires déterminé montre que l'on peut obtenir, dans certains cas, après courbure, des lignes sombres correspondant à des maxima d'intensité, au lieu des lignes claires habituelles, avec des cristaux de quartz qui présentent déjà ce phénomène à l'état plan.

Les échantillons de quartz améliorés par la technique déjà décrite [1] qui ont donné, à l'état plan, par transmission, les meilleures lignes sombres ont été courbés sur un cylindre porte-cristal de 40 cm de rayon en vue de leur montage sur un spectrographe à cristal courbé de Mlle Cauchois [2] ayant un cercle de focalisation de 40 cm de diamètre. Rappelons que les lames, d'une épaisseur moyenne de 23.10^{-2} mm étaient taillées parallèlement au plan de la taille Curie, c'est-à-dire 1210 et que l'étude avait porté sur les plans réticulaires 1011 parallèles aux faces naturelles de la pyramide et perpendiculaires au plan de taille. Pour continuer l'étude sur ces plans et apprécier ainsi l'effet de la courbure, cette dernière a été effectuée de telle façon que ces plans demeurent parallèles aux génératrices du cylindre.

L'étude du spectrographe à cristal courbé montre qu'à tout spectre diffracté correspond un spectre direct constitué par les rayons X transmis par le cristal chacun sous l'incidence de Bragg déterminée par sa longueur d'onde propre pour le système réticulaire considéré. L'angle de Bragg augmentant avec la longueur d'onde, ces rayons se trouvent ordonnés en longueur d'onde sur le cercle de focalisation. Mais ils ne sont pas les seuls à irradier le cliché que nous plaçons à l'endroit où ils atteignent le cercle de focalisation; il y a aussi tous ceux qui traversent le cristal sous une incidence quelconque. Les premiers seront responsables du phénomène étudié qui sera plus ou moins noyé dans l'effet produit par les derniers.

J'ai utilisé l'émission de fluorescence du cuivre excitée par l'émission directe de l'anticathode de tungstène d'un tube Machlett AEG 50 T fonctionnant sous 19 kV. La ligne observée est due à la transmission du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre. La source était large par rapport à la partie libre du cristal et assez proche de ce dernier pour que toute la partie utilisable contribue à la formation de la ligne spectrale observée.

Parmi les cristaux étudiés, l'un d'eux, H, a donné une raie sombre,

---

(1) G. Barrère, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1494.

(2) Y. Cauchois, *Thèse*, Paris, 1933.

un autre, D, a donné une raie claire. Entre ces deux extrêmes, des résultats intermédiaires : lignes claires bordées de sombre, ont été obtenus. Une étude antérieure sur des cristaux courbés d'aluminium et de quartz en service sur les spectrographes du laboratoire et non étudiés au préalable à l'état plan, ne m'avait permis d'obtenir que des raies claires. Dans une Note précédente [1], j'ai admis que, pour les cristaux plans, le maximum d'intensité constitué par une ligne de transmission sombre est lié à la perfection du cristal. Les résultats obtenus avec les cristaux courbés peuvent être expliqués d'une façon analogue. En effet :

— tout d'abord, le cristal D n'avait pas donné, à l'état plan, des lignes d'un noircissement aussi homogène que celles obtenues avec H; leur aspect variait avec la position de l'échantillon par rapport à la source, c'est-à-dire avec la région du cristal responsable de la formation de la ligne, ce qui pourrait révéler des imperfections plus profondes dans des régions n'ayant pas été supprimées par l'action de l'acide, créant une inhomogénéité dans le cristal. La partie d'un cristal plan responsable de la formation d'une ligne est faible et se projette sur la face suivant une aire qui est du même ordre de grandeur que celle de la ligne, tandis qu'après courbure, dans le dispositif utilisé, toute la partie libre du cristal intervenait dans la formation de la ligne;

— ensuite, je n'ai courbé le cristal H qu'une seule fois, l'orientation s'étant révélée bonne dès la première opération. J'ai dû, au contraire, avec le cristal D, opérer trois courbures successives avec deux retours intermédiaires à l'état plan, avant d'obtenir une orientation satisfaisante des plans réticulaires. Ces opérations ont pu produire une détérioration du cristal, non seulement par le processus de courbure lui-même, mais aussi par glissement de la lame cristalline et frottement de ses faces sur les pièces du porte-cristal.

En résumé, l'étude des cristaux courbés montre que le phénomène exceptionnel de la ligne de transmission sombre peut être conservé, même après déformation du cristal, lorsque cette opération est effectuée avec soin.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude optique et radiocristallographique de quelques cokes.* Note de M. **Boris Alpern** et M[lle] **Simone Durif**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Établissement de deux indices, l'un d'anisotropie optique au microscope métallographique, l'autre de graphitisation aux rayons X. Bien que l'évolution des indices soit radicalement différente en fonction de la température, on obtient cependant une certaine corrélation dans le classement des cokes étudiés.

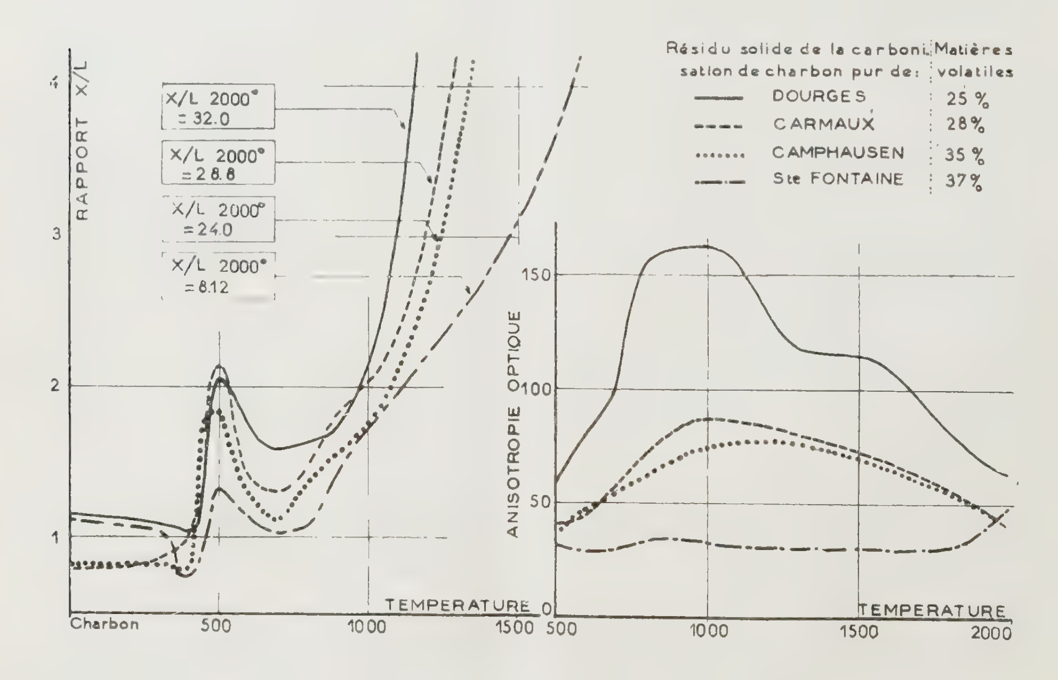
La matière qui constitue les parois des cokes montre au microscope, en lumière réfléchie et entre nicols croisés, des plages anisotropes dont l'intensité

est très variable selon les cokes. L'image de la paroi est envoyée sur la cathode d'un photomultiplieur produisant un courant électronique dont la mesure, faite en de nombreux points, sert à l'établissement de l'indice d'anisotropie.

Par ailleurs, aux rayons X, le coke révèle une certaine organisation, se traduisant notamment, sur le diagramme obtenu au diffractographe enregistreur Norelco, par la présence d'une bosse située à l'emplacement angulaire de la raie (002) du graphite. On évalue arbitrairement l'organisation du coke en calculant le rapport x/l; x étant la hauteur de la bosse au-dessus du fond continu, l la largeur à la mi hauteur.

Le travail présenté a pour but de comparer l'évolution des deux indices en fonction de trois facteurs : pression en cours de carbonisation, température, nature du charbon.

1. *L'influence de la pression* sur un charbon lorrain (Sainte-Fontaine, matières volatiles, 37 %) se traduit par les variations suivantes : l'anisotropie passe de 33 ± 3 à $70 \pm 2,7$ lorsqu'on passe d'une pression normale à une pression gazeuse de 100 kg/cm², les valeurs correspondantes de x/l sont 1,89 et 3,21. Une mesure d'anisotropie optique faite sur du coke de Dourges (matières volatiles, 25 %) carbonisé sous vide a donné comme résultat 58 ± 6, tandis qu'à pression normale l'indice de l'échantillon témoin était 82 ± 9.



L'élévation de la pression ayant pour résultat de réduire le dégagement de produits goudronneux de poids moléculaire élevé, on pourrait attribuer à ces produits, qui montrent par ailleurs un fort rapport x/l, les variations constatées.

2. Les graphiques ci-dessus montrent l'évolution extrêmement différente

des deux indices *en fonction de la température* (¹). On remarquera notamment que :

— à 700° le rapport x/l présente un minimum caractéristique ;

— à 1000° l'anisotropie passe par un maximum, tandis que la courbe de l'indice x/l est, à cette température, dans une zone de très forte variation croissante. C'est également à 1000° que l'éventail des indices d'anisotropie est le plus ouvert, tandis que celui des indices x/l est le plus fermé.

3. Les mesures faites pour une série de 20 cokes industriels (²) ont donné les résultats suivants :

Cokerie.	Teneur moyenne en matières volatiles de la pâte.	Nombre de cuissons étudiées.	Anisotropie.	$\frac{x}{l}$.
A	22,8	4	110,8 ± 9,0	3,83
B	23,8	4	107,5 ± 8,2	2,44
C	25,5	5	73,9 ± 7,7	2,14
D	29,8	2	61,2 ± 9,2	1,93
E	26,6	5	27,7 ± 5,8	1,82

On conclura en observant que, bien que les indices établis caractérisent des stades d'organisation de la matière à l'échelle du micron d'une part, à celle de l'angström d'autre part, ils permettent cependant de faire des classements approximativement parallèles, tant sur les cokes industriels que sur les cokes de laboratoire.

GÉOLOGIE. — *Nature et âge des alluvions sous les basaltes du Coiron.* Note de MM. **Pierre Grangeon** et **Paul Jodot**, présentée par M. Paul Fallot.

Au Nord-Est du Coiron, les alluvions sont bien visibles, sous les basaltes, au Ranc, commune de Rochessauve, où elles atteignent une épaisseur d'une centaine de mètres, au mont Charay, sur la route de Privas à Aubenas, et au Nord de Pourchères. Ces alluvions se sont déposées dans des lacs formés, probablement, à la suite de barrages de vallées par des conglomérats volcaniques. Ceux-ci sont constitués par des blocs de basalte, de calcaire, de marne, les plus gros ayant plusieurs mètres de diamètre; ils sont emballés par des produits de projection beaucoup plus fins. Dans ces régions, ces alluvions sont essentiellement constituées par des alter-

---

(¹) Les modes de préparation de ces cokes ont été décrits dans une Note de MM. Boyer et Foucault, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 893.

(²) Les cokes industriels sont cuits à des températures de 900° à 1 100°, zone la plus favorable pour le classement selon l'indice d'anisotropie.

nances de tufs et de brèches volcaniques, de tripoli et marnes à diatomées, de sables plus ou moins argileux et de lignite (Charay).

Vers le Sud du plateau, au quartier de Vaugourde, au Nord d'Aubignas, des boues volcaniques, renfermant des débris de basalte, de calcaire et de marne, remplissent le fond d'une vallée. Ces sédiments ne sont plus visibles actuellement, mais furent observés par Torcapel qui en donna une coupe détaillée [1]. L'extrémité sud des digitations basaltiques du Coiron repose sur des alluvions fluviatiles constituées par des galets de granit, de gneiss, d'embréchites, de basalte, de calcaire, de marne, par des sables et une argile plus ou moins lignitifère. La grosseur des galets, contrairement à ce que notait Torcapel, est fort variable : en moyenne 5 à 10 cm de diamètre, mais parfois 40 à 50 cm. Ces galets sont surmontés par des sables fins, qui, vers le sommet, passent souvent à une argile lignitifère. On suit ces alluvions depuis Saint-Laurent-sous-Coiron à l'Ouest, jusqu'au Chenavari à l'Est, à 3 ou 4 km du Rhône actuel.

Le contact de la falaise basaltique et de ces alluvions se trouve à des altitudes décroissantes de l'Ouest à l'Est. La rivière, descendue des Cévennes, coulait donc de l'Ouest vers l'Est. De plus amples détails, sur ces formations, seront donnés ultérieurement par l'un d'entre nous (P. G.) dans une étude stratigraphique de ces dépôts.

Les alluvions au Nord-Est du Coiron, sont datées, au Ranc, par une flore qui se situe à l'extrême base du Pontien, et vers le sommet par quelques restes de Mammifères récemment découverts dans les carrières du Combier près Allissas; parmi ceux-ci, M. Viret a reconnu : *Sus major* Gerv. et des fragments appartenant à une Antilope de la taille de *Tragocerus amaltheus* Wagn. Ces deux espèces appartiennent à la faune pontienne de Vaugourde (Torcapel, *loc. cit.*, 1882).

Dernièrement, l'un d'entre nous (P. G.) a découvert, à Mirabel, dans des sables volcaniques fluviatiles, sous la coulée basaltique inférieure, une faune malacologique (déterminée par P. J.) : *Zonites* (*Retinella*) *nitens* Michaud, espèce la plus commune du gisement, *Clausilia* cf. *falsani* Locard, *Succinea* cf. *canati* Tournouer, *Planorbis* (*Coretus*) *thiollierei* Michaud, *Planorbis* sp., *Craspedopoma conoidale* Mich., *Sphœrium normandi* Mich., *Pisidium amnicum* Müller var. *idanicum* Locard.

A l'exception de *Succinea* cf. *canati* Tourn., espèce des sables croméricns de Chalon-Saint-Cosme, tous ces Mollusques se placent au niveau le plus inférieur ou dans l'horizon moyen du Pliocène inférieur. La présence de *Succinea* cf. *canati*, dont l'apparition remonte peut-être au Pliocène, ne saurait modifier l'âge pliocène inférieur de ces alluvions.

Les espèces qui composent la faunule de Mirabel, dénotent un climat à

(1) *Bull. Soc. Géol. de Fr.*, (3), **10**, 1881-1882, p. 406-421.

peine plus chaud que celui de la Provence; les Mollusques terrestres habitaient une région boisée, un peu humide,

Conclusions. — 1° Les alluvions fluviatiles, au Sud du Coiron, que l'on classait jusqu'ici dans le Miocène supérieur, ont été déposées, au Pliocène inférieur, par une rivière qui se jetait dans le golfe plaisancien occupant l'actuelle vallée du Rhône.

2° L'activité volcanique du Coiron débuta, au Pontien, par une phase strombolienne et se continua par l'épanchement des grandes nappes basaltiques qui forment la base du plateau du Coiron. Ces nappes, post-pontiennes au Nord-Est, sont, vers le Sud, plus récentes que les alluvions fluviatiles qui les supportent.

GÉOLOGIE. — *Position stratigraphique des formations salifères de la zone des diapirs en Tunisie septentrionale.* Note de M. **Jean Bolze**, présentée par M. Paul Fallot.

L'existence de Trias marin et métamorphique établie précédemment en Tunisie septentrionale [1] pose le problème de ses rapports avec la série salifère qui affleure au voisinage et qui est considérée comme représentant le Trias à faciès germanique.

Ces terrains ont la composition lithologique classique des formations argilo-gypso-salines et constituent presque toujours de très volumineux pointements diapirs. Très fréquents et importants dans le Nord-Ouest tunisien, les pointements se raréfient brusquement au Sud-Est de la ligne Kalaat-es-Snam, Gafour, Tunis pour pratiquement disparaître ensuite.

L. Pervinquière [2] attribua le premier un âge triasique au complexe salifère, par analogie de faciès avec le Djebel Chettabah du Constantinois et à la suite de la découverte de Lamellibranches sur le flanc Sud du diapir du Lorbeuss. Mais il est à noter que ce point se situe à la limite de la zone envisagée ici et qu'au Sud-Est de cette limite, du Jurassique marin est bien connu. Au Nord-Ouest, au contraire, l'absence de Jurassique marin, en affleurement en place ou en lambeaux dans les noyaux diapirs, est complète. Le fait a même frappé quelques géologues (J. Blayac, V. Stchepinsky), qui avaient émis l'hypothèse d'une lacune stratigraphique du Jurassique.

Des remarques personnelles dans la région du Djebel Haïrech et du Djebel Ichkeul permettent de compléter ces observations et de tenter une explication.

1. Le long du versant nord de l'Haïrech (feuille de Ghardimaou) une dépression sépare ce massif des collines de Chouichia. Cette gouttière est for-

(1) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2008.
(2) L. Pervinquière, *Thèse Sciences*, Paris, 1903.

mée par la série salifère, bien observable dans les entrées de galeries de la mine de Cuivre ainsi que le long des talus d'une piste, et reposant sur les schistes du Trias supérieur. Cette observation avait déjà été faite par E. Gourguechon, qui en avait déduit un âge permien pour les schistes, et par M. Solignac qui, attribuant au contraire l'Haïrech au Néocomien, était amené à faire de ce massif l'autochtone de la série tunisienne complètement charriée ([3]).

2. A une dizaine de kilomètres au Nord de Ghardimaou, le Djebel Sidi Ahmed Zarrouk et les hauteurs de Belda, traversés par la piste forestière du Belda-Bessouaghi, montrent une série dolomitique identique à celle de l'Haïrech. On y rencontre d'ailleurs les mêmes empreintes de Lamellibranches qu'au Kef el Agab. Or on peut observer, soit dans les synclinaux, soit sur un monoclinal pendant à 50° vers le Sud, que les formations dolomitiques passent progressivement vers le haut aux cargneules et marnes bariolées de la série salifère.

3. Entre Ghardimaou et la frontière algérienne, de nombreuses carrières exploitent un horizon de calcaires dolomitiques formant un large synclinal. Il supporte 100 m de gypses bariolés avec lits dolomitiques appartenant à la série salifère, et repose sur des dolomies massives comparables aux dolomies saccharoïdes terminant la série de l'Ichkeul.

4. Enfin, à l'Ichkeul même, si les rapports de la série schisto-dolomitique et de la série salifère ne sont pas directement observables, on peut noter que cette dernière affleure largement autour du lac et ceinture visiblement le massif qui apparaît au cœur d'un vaste dôme.

De telles observations nous paraissent établir que la série salifère du Nord tunisien, considérée jusqu'ici comme représentant le Trias à faciès germanique, est en réalité postérieure aux séries schisto-dolomitiques de l'Haïrech et de l'Ichkeul. Les schistes appartenant au Trias supérieur et les dolomies étant d'âge norique-liasique, *on est conduit à considérer la série salifère comme post-liasique*. Par ailleurs les terrains les plus anciens qui recouvrent cette série ou qui ont été perforés par elle lors de sa montée diapire sont à rattacher au Crétacé inférieur (Barrémien très probable, Néocomien plus hypothétique).

Ainsi, les formations gypso-salines si abondantes dans la zone des diapirs du Nord tunisien, seraient à rapporter, d'après leur encadrement stratigraphique, au Jurassique.

Il n'est pas encore possible, cependant, de préciser si elles englobent du Lias, ou si ce faciès lagunaire ne représente qu'une partie du Jurassique.

Il n'est pas certain non plus que cette conclusion puisse être étendue à toute la zone du Flysch.

Mais cette interprétation nouvelle permettrait d'expliquer :

([3]) M. Solignac, *Thèse Sciences*, Lyon, 1927.

1. L'absence de Jurassique marin dans la zone des diapirs du Nord-Ouest de la Tunisie.

2. La disparition brusque des volumineux noyaux salifères au moment où du Jurassique marin apparaît et l'extinction rapide du diapirisme dans la zone des massifs jurassiques.

3. La position de l'Ichkeul et de l'Haïrech, qu'il n'est plus nécessaire de faire apparaître en fenêtres tectoniques ou en horsts ceinturés de puissants accidents. Ces massifs représenteraient simplement deux boutonnières montrant les surélévations d'une ride du substratum de la Tunisie septentrionale.

GÉOLOGIE. — *Les marches tectoniques profondes de la région bordelaise.* Note (*) de M. **Michel Vigneaux**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'étude des forages effectués dans les Landes de Gascogne nous a souvent révélé l'existence d'accidents tectoniques, masqués en surface par le revêtement récent, et en relation plus ou moins directe avec les « rides anticlinales » connues depuis longtemps à l'affleurement. L'observation comparée d'un grand nombre de coupes nous amène à considérer un nouvel aspect du sous-sol aquitain dans la région de Bordeaux.

Examinons la zone orientée Nord-Ouest-Sud-Est qui borde la limite du Bassin d'Arcachon. Les forages nous montrent, par comparaison avec celui (situé plus à l'Ouest) des Abatilles, près d'Arcachon, un relèvement général des couches vers le Nord-Est, relèvement qui s'exagère en direction de Biganos (angle Est du bassin), par suite de la présence du dôme à noyau crétacé, découvert récemment sous le village de Facture. Si nous considérons par exemple la limite supérieure de l'Oligocène, nous voyons cette dernière s'établir aux cotes approchées suivantes : — 270 aux Abatilles, — 184 à Arès (forage communal), — 100 à Biganos (Facture). Le toit du Miocène subit des modifications altimétriques semblables, quoique les dénivellations soient en général moins marquées : — 69 aux Abatilles, — 50 à Arès, — 18 à Biganos. Ce mouvement de remontée se poursuit en direction du Nord, où le toit du Stampien se situe vers — 95 en moyenne et celui du Miocène vers — 50 (Lacanau, Le Moutchic, Le Porge I, etc.). Il est encore plus sensible vers l'Est, où le toit du Miocène s'installe à la cote moyenne + 23 (Le Barp, Belin, Hostens-Haudoua, etc.). Par contre, les coupes des forages de la zone située au Sud du Bassin d'Arcachon montrent par rapport aux derniers cités, un nouvel abaissement, la limite supérieure du Miocène se maintenant vers la cote — 50 (Labouheyre, Sabres, Liposthey).

(*) Séance du 10 mai 1954.

Enfin, la puissance du complexe Quaternaire-Pliocène varie dans les proportions suivantes : 30 m environ entre Eyre (rivière se jetant dans le Bassin d'Arcachon) et Garonne; 70 m à l'Ouest de Bordeaux, dans les environs des lacs de bordure de l'Océan Atlantique; 100 m au Sud de la vallée de l'Eyre. De cette simple énumération de chiffres, nous retiendrons qu'à l'Ouest d'une ligne joignant Biganos au Porge, approximativement parallèle à la limite orientale du Bassin d'Arcachon, les diverses formations géologiques subissent une dénivellation importante qui s'exagère au Sud de la vallée de l'Eyre par suite de la présence, au Nord de cette rivière, de l'anticlinal de Villagrains-Landiras.

Il résulte de ces observations que la région bordelaise paraît se découper en zones bien distinctes séparées par des coupures brutales d'orientation générale Nord-Ouest-Sud-Est. Nous connaissons déjà la flexure de la Garonne qui a pour résultat d'abaisser considérablement les couches de la rive gauche par rapport à celles de rive droite. Il nous apparaît aujourd'hui que le val de l'Eyre forme approximativement le jalon superficiel d'une seconde flexure ou peut-être même d'une faille profonde séparant un compartiment élevé, compris entre cette rivière et la Garonne, d'un compartiment abaissé s'étendant à l'Ouest et au Sud-Ouest de sa rive gauche.

Il se produit en quelque sorte une succession de trois marches tectoniques, la plus septentrionale étant constituée par l'Entre-Deux-Mers et se poursuivant sur la rive droite de la Gironde, l'intermédiaire groupant la région comprise entre Eyre et Garonne, et le Médoc, et la plus méridionale s'étendant à partir de l'Eyre en direction du Sud. Chaque compartiment ainsi délimité est lui-même affecté par des plis ayant modifié le premier modelé architectural, sans en effacer les éléments directeurs. C'est ainsi que l'anticlinal de Villagrains-Landiras relève les couches dans la partie orientale du compartiment médian. Cet accident se poursuit vers le Nord-Ouest par le pli de Biganos dont la présence provoque un relèvement plus marqué des couches et par suite une exagération du mouvement de flexure dans la zone considérée.

Il est intéressant de noter le parallélisme des deux alignements : vallée de la Garonne — vallée de la Gironde, et vallée de l'Eyre — limite orientale du Bassin d'Arcachon. Ces éléments délimitent en quelque sorte les compartiments considérés, et paraissent avoir une origine tectonique, les flexures ou failles profondes leur correspondant, ayant une orientation comparable à celle des grands plissements aquitains d'influence pyrénéenne.

Ces accidents se sont produits à la fin du Stampien et ont présenté quelques phénomènes de rejeu mineurs au Miocène, ce qui les situe bien dans le cadre de la zone de résonance du grand plissement pyrénéen.

PALÉONTOLOGIE. — *Échinodermes nouveaux du Dévonien Sud-Oranais.* Note de M[lle] **Dorothée Le Maître**, transmise par M. Gaston Delépine.

Le Dévonien inférieur et l'Eifélien du Sud-Oranais m'ont livré des Échinodermes inconnus dans les contrées nord-africaines. Je les signale ici pour l'intérêt paléontologique et stratigraphique qu'ils présentent.

1. Cystoide : Heliocrinites ? Il s'agit d'une thèque complète, conique de 21 mm de hauteur et 20 mm de diamètre basal. Elle est constituée par un grand nombre de petites plaquettes polygonales disposées sans ordre apparent. La partie supérieure du calice porte 3 facettes d'articulations de brachioles très proches les unes des autres : 2 grandes et 1 petite. La pyramide anale située près du sommet est très surbaissée et semble faite de 4 ou 5 plaques. La face inférieure porte une ouverture pentagonale très petite qui peut être considérée comme étant le prolongement du canal axial d'une tige très mince. Toute la surface est usée par l'érosion et la face orale est un peu endommagée; néanmoins, j'ai cru déceler des traces de côtes rayonnantes et de canaux radiaires sur les plaques thécales.

Les caractères font penser qu'il s'agit d'un Cystidé *Rhombifère*, un *Caryocystidé* Regnéll et le rapprochement le plus vraisemblable qui puisse être tenté est avec le genre *Heliocrinites.*

Étant donné l'usure du test, la compression qui a pu déterminer l'aplatissement de la partie basale et la cassure des plaques voisines, l'interprétation malaisée de certains caractères accidentels ou tératologiques — qui seront exposés et discutés ailleurs — il serait hasardeux de donner pour l'instant, à cet organisme, une désignation générique précise.

Mais la présence d'un *Caryocystidé* à ce niveau stratigraphique : *Eifélien inférieur* de l'Erg el Djemel, est un fait nouveau qui méritait d'être mis en évidence en vue de recherches ultérieures.

2. Blastoide : Pentremitidea cf. pailletei Oehlert. — Un calice dont la face supérieure est en assez bon état de conservation a été recueilli à la pointe Nord de l'Erg el Djemel, Il se différencie de l'espèce type en ce que ses zones ambulacraires ont la forme de bandes étroites à bords parallèles.

Pentremitidea est un genre connu en Europe occidentale dans le Dévonien inférieur et moyen et en Amérique du Nord. C'est la première fois qu'il est trouvé dans l'*Eifélien inférieur* du Nord de l'Afrique (1).

3. Crinoides. — Laissant de côté les fragments de tiges et racines, je mentionnerai uniquement les calices que j'ai recueillis.

---

(1) H. et G. Termier l'ont trouvé dans le *Strunien* du Maroc.

Dans un travail antérieur, j'ai décrit et figuré (²) :

1° *Gryphocrinus* (*Rhodocrinites*) *nodulosus* Hall. — 2 calices provenant de l'*Éifélien inférieur* de la Saoura, gisement du kilomètre 30.

2° *Thylacocrinus vannioti* Oehlert. — Un calice a été figuré (³); un autre, de plus grande taille, présentait peut-être de petites nodosités ou vermicules sur les plaques calicinales (il serait voisin sinon identique à *T. clarkei W.* et Sp. du Dévonien moyen des États-Unis) mais les traces observées peuvent être dues à l'érosion.

Ces spécimens proviennent aussi de l'*Eifélien inférieur* du kilomètre 30.

3° *Edriocrinus* cf. *pocilliformis* Hall. — 2 calices mesurant respectivement 16 et 18 mm de hauteur, 14 et 17 mm de diamètre médian. Tous les deux présentent une surface basale concave sans point d'attache apparent. Les 4 basales fusionnées portent les radiales contiguës, formant un manchon cylindrique. Les bras manquent. *Ce genre n'est connu qu'aux États-Unis dans le Dévonien inférieur.* Les spécimens sahariens proviennent de l'*Eifélien inférieur* de l'Erg el Djemel.

4° *Tiaracrinus quadrifrons* Schultze. — Un calice complet, globuleux mesure 13 mm de hauteur, 12 mm de diamètre en sa partie médiane et 7 mm à la face supérieure. La conservation de ce spécimen permet de relever tous les caractères de cette espèce. Quatre espèces de ce genre sont connues dans l'Emsien et l'Eifélien d'Europe. Le spécimen cité vient de l'*Eifélien inférieur* de l'Erg el Djemel.

5° *Gastrocrinus patulus* Joh. Müll. — Dans les grès silicifiés de l'*Emsien inférieur* du kilomètre 30 (Saoura) j'ai recueilli une empreinte de sac anal de 26 mm de longueur; la partie supérieure est brisée mais une contre-empreinte a permis d'étudier les caractères de cette espèce *connue seulement en Allemagne* au même niveau stratigraphique.

6° *Lecanocrinidé*. — Un très beau calice de *Lecanocrinidé* trouvé dans l'*Eifélien inférieur* de l'Erg el Djemel n'a pas encore pu être attribué à un genre connu. Il sera décrit et figuré avec tous les genres inclus en cette Note.

La découverte de ces divers genres et espèces d'Échinodermes dans le Sud-Oranais augmente singulièrement l'aire d'extension qu'on leur connaissait.

(²) D. Le Maître, *Faune du Dévonien inférieur et moyen de la Saoura et des abords de l'Erg el Djemel*, 1952, p. 96, *pl.* XXII, *fig.* 10 à 12.

(³) *Ibid.*, p. 97, *pl.* XXII, *fig.* 13.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'existence d'un cycle oxalique.* Note (*) de MM. **Jules Carles** et **André Assailly**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide oxalique est l'élément le plus stable d'un cycle complexe lié à l'amylogenèse; les cristaux d'oxalate apparaissent en milieu oxydant et, comme l'amidon, à l'intérieur de membranes cristalligènes.

Les cristaux d'oxalate ne représentent pas dans la plante une forme d'accumulation stable et définitive. Comme l'a montré l'un de nous [1], ils sont susceptibles de régresser, et le fait qu'apparaissent alors les grains d'amidon ne doit pas être considéré comme une simple coïncidence.

Puisque les premières molécules marquées par le carbone 14 fourni au végétal sous forme de gaz carbonique sont l'acide pyruvique et surtout l'acide glycérique, ces acides tricarbonés supposent l'existence de molécules dicarbonées sur lesquelles se fixe le gaz carbonique suivant la réaction de Wood et Werkman. D'après les recherches de M. Calvin, S. Ochoa, etc. [2], ces molécules seraient l'acide acétique pour l'acide pyruvique et l'acide glycolique pour l'acide glycérique. Ces deux acides proviendraient, en partie du moins, de l'acide malique de qui provient également l'acide oxalique.

Si l'acide malique se clive en fixant 1 mol d'eau, il fournit de l'acide glycolique, de l'acide acétique en présence d'hydrogène et de l'acide glyoxylique en présence d'oxygène. La stabilité de cet équilibre et les proportions de chaque acide dépendent de la réaction du milieu et de la prédominance de l'oxydation ou de la réduction.

Tandis que les acides glycolique et acétique servent de substrat à la photosynthèse, l'acide glyoxylique entre dans un nouvel équilibre tout à fait comparable au précédent : en présence d'hydrogène il donne de l'acide glycolique, et de l'acide oxalique en présence d'oxygène; en fixant 1 mol d'eau il peut aussi se cliver et donner de l'acide formique. L'acide oxalique, momentanément inutilisable, s'accumule dans certaines plantes, d'autant plus facilement qu'il précipite et cristallise; il représente non pas une voie d'excrétion [3] mais une réserve de carbone un peu moins oxydé que le gaz carbonique. Dans un milieu réducteur, il se transformera en acide glycolique, entrant ainsi dans la grande voie de la photosynthèse qui le conduira jusqu'à l'amidon.

L'acide oxalique entre ainsi dans un cycle complexe auquel on peut donner son nom puisqu'il en est l'élément le plus apparent. Ce cycle peut se représenter

(*) Séance du 3 mai 1954.

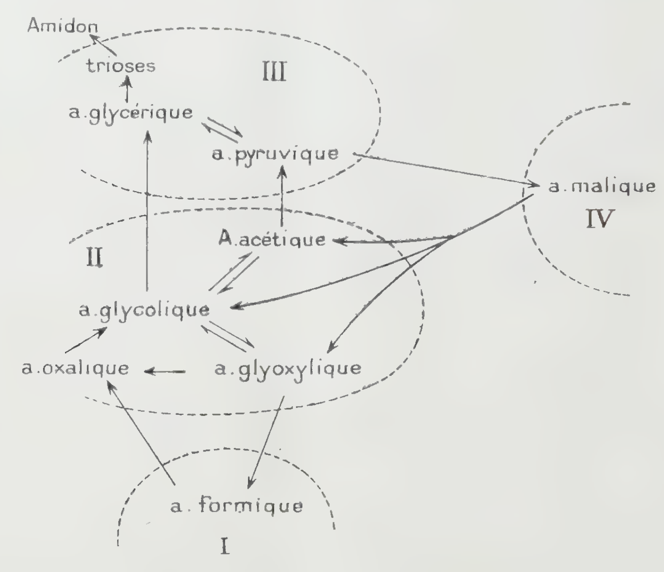
(1) A. Assailly, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1902.

(2) M. Calvin, J. A. Bassham et A. A. Benson, de S. Ochoa, etc. *Discussion Panel*, 1950.

(3) H. A. Krebs, *Symposium sur le cycle tricarboxylique*, juillet 1952, p. 47.

par ce chéma simplifié (où ne figurent pas les diastases spécifiques) qui montre bien la place de l'acide oxalique dans la physiologie végétale.

Lorsque le carbone de l'oxalate est mobilisé pour l'amylogenèse, les cristaux régressent et perdent leur biréfringence jusqu'à ne plus laisser aucune trace de leur présence que la membrane qui les entourait, et cette membrane à son tour disparaît.



Cycle oxalique. — Le passage de II (acides dicarbonés) à III (acides tricarbonés) et de III à IV se fait par la réaction de Wood et Werkman. Le passage de IV à II et de II à I par fission de la molécule.

Il semble exister entre cette membrane et celle qui entoure les grains d'amidon ([4]) une analogie plus étroite qu'on ne l'a cru jusqu'ici : l'enveloppe des cristaux paraît être, elle aussi, de nature plastidale. Considérant que nous n'avons jamais trouvé des cristaux d'oxalate dans les feuilles saccharifères, mais seulement dans les amylifères, nous sommes portés à admettre une parenté entres ces deux types de plastes amylifères et cristallifères.

Sans parler des relations, moins importantes, de l'acide oxalique avec le cycle tricarboxylique (grâce aux acides oxaloacétique et oxalosuccinique) nous pouvons conclure que l'apparition des cristaux d'oxalate dépend anatomiquement des membranes cristalligènes, et, physiologiquement, d'une nette prédominance de l'oxydation dans les mécanismes photosynthétiques, comme le confirme leur présence élective dans le voisinage immédiat des tissus chlorophylliens. Des analyses plus précises nous révéleront sans doute, même si les oxalates n'y sont pas décelables, l'existence du cycle oxalique chez de très nombreux végétaux.

([4]) A. Assailly, *Les grains d'amidon. Centre de Docum. Univ.*, 1953.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des hétéroauxines à l'obscurité sur les propagules de* Marchantia polymorpha *L.* Note de Mlle **Jacqueline Rousseau**, présentée par M. Roger Heim.

A l'obscurité, les hétéroauxines provoquent des morphoses des propagules, mais cette influence est moins importante qu'à la lumière.

Les hétéroauxines provoquant à la lumière, chez les propagules de *Marchantia polymorpha* L., la formation de rhizoïdes dorsaux et l'allongement de certaines cellules (1), (2) et (3), nous avons été conduite à étudier l'action de ces mêmes substances de croissance à l'obscurité.

J. Maheu (4), K. Forster (5), M. Lilienstern (6) et A. M. Garjeanne (7) avaient déjà remarqué que la croissance des propagules était extrêmement rare à l'obscurité; à la lumière très atténuée, ils avaient obtenu des formes grêles, redressées, portant des rhizoïdes courts.

Nous avons expérimenté en utilisant l'acide α-naphtalèneacétique aux concentrations de 10^{-4} à 10^{-9}. Les propagules sont cultivées dans des boîtes de Pétri sur papier imbibé de l'hétéroauxine en solution dans le milieu de culture et du milieu de culture pour les témoins. Afin d'obtenir l'obscurité complète, ces boîtes sont entourées de trois feuilles de papier noir et mises dans un placard étanche à la lumière. Des témoins, avec et sans substance de croissance, sont placés à la lumière.

Les propagules maintenues à l'obscurité aux concentrations de 10^{-4} à 10^{-8} présentent, 8 jours après le début des expériences, des rhizoïdes dorsaux moins nombreux et plus courts que ceux des propagules exposées à la lumière. En même temps, la substance de croissance favorise l'allongement des cellules au voisinage du point végétatif. A la même concentration, l'étirement de cellules est moins important à l'obscurité qu'à la lumière et l'on observe également moins de cellules modifiées. A la concentration de 10^{-4}, 3 à 4 cellules situées de chaque côté des initiales s'allongent. Lorsqu'on diminue la concentration pour atteindre la valeur de 10^{-6} le nombre des cellules influencées par l'hétéroauxine augmente, mais reste toujours inférieur à ce que l'on obtient à la lumière. La chlorophylle diminue davantage dans les cellules étirées à l'obscurité qu'à la lumière.

Après 15 jours de culture aux concentrations de 10^{-7}, 10^{-8} et 10^{-9}, 30 % des propagules dans le premier cas, 15 % dans le second et 5 % dans le troisième

---

(1) J. Rousseau, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 675.
(2) J. Rousseau, *Travaux du Laboratoire de Botanique*, Poitiers, 1950.
(3) J. Rousseau, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 749.
(4) *Thèse Sciences*, Paris, 1906.
(5) *Planta* (*Botanik*), **3**, 1927, p. 346.
(6) *Berichte Deuts.*, *Botan.*, **45**, 1927, p. 447-453.
(7) *Manuel of Bryology*, 1932, p. 221.

présentent un allongement de quelques cellules de la zone des initiales. A la lumière, aux mêmes concentrations, nous n'avons pas observé d'élongations de ces mêmes cellules.

Trois mois après le début des expériences, la plus grande partie des propagules cultivées aux concentrations de 10^{-4} à 10^{-6} meurent aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité. Il est intéressant de noter que les témoins conservés à l'obscurité n'ont pas varié de taille depuis le début des expériences et semblent avoir conservé entièrement leur chlorophylle. Ceux-ci, placés dans de bonnes conditions, donnent des thalles normaux. A l'obscurité, 30 % des propagules à la concentration de 10^{-7}, 15 % à celle de 10^{-8} et 5 % à celle de 10^{-9} présentent des pousses étroites et dressées de 10 à 15 mm de long. Seule la partie terminale de la pousse demeure vivante. On y voit un début de formation de chambres aérifères. Ces pousses dégénèrent et disparaissent vers le sixième mois de culture. Elles apparaissent seulement sur les propagules ayant présenté une élongation des cellules du point végétatif.

A l'obscurité la taille des propagules témoins n'a pas varié durant toutes les expériences aussi bien en culture pure qu'en culture non stérile.

Si nous remplaçons l'acide α-naphtalèneacétique par les acides indol-β-acétique, indol-β-propionique, β-naphtoxyacétique et 2-4-dichlorophénoxyacétique, nous observons les mêmes résultats. Toutefois avec l'acide 2-4-dichlorophénoxyacétique les propagules cruciformes qui apparaissent à la lumière ne se montrent pas à l'obscurité. Quelque soit l'hétéroauxine utilisée à la concentration de 10^{-4}, la propagule se présente sous la forme d'une lame circulaire portant deux petites cornes à chaque pôle. Il y a lieu de remarquer qu'avec l'acide 2-4-dichlorophénoxyacétique nous ne retrouvons pas les massifs mûriformes qui se développent habituellement à la lumière.

En conclusion, nos expériences nous autorisent à affirmer que les hétéroauxines donnent à l'obscurité complète des résultats que nos devanciers obtenaient en lumière atténuée ; l'apport d'hétéroauxine semble donc compenser une insuffisance de lumière. D'autre part les substances de croissance nous permettent d'obtenir expérimentalement des formes tératologiques que nous rencontrons dans la nature ; en notant toutefois que l'action des hétéroauxines est nettement moins importante à l'obscurité qu'à la lumière.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la constitution du floribundoside ; identité de cet hétéroside avec le salipurposide.* Note de M. **René Paris**, présentée par M. René Souèges.

Des recherches complémentaires effectuées sur le floribundoside, pigment jaune des fleurs d'*Acacia floribunda* ont montré que cet hétéroside se dédoublait par hydrolyse acide en glucose et en une génine, qui est une trihydroxyflavanone ayant les caractères de la naringénine. Le floribundoside lui-même a été identifié au salipurposide ou naringénine 5-glucoside.

En 1950 ([1]), nous avions isolé, à l'état cristallisé, des fleurs d'*Acacia floribunda* Wild, un hétéroside flavonique pour lequel avait été proposé le nom de *floribundoside*. Il avait été établi que cette substance produisait par hydrolyse acide du glucose et une génine donnant les réactions colorées des flavanones, mais faute de matière première suffisamment abondante, la structure de cet aglycone n'avait pu être établie. Ayant réussi à préparer une nouvelle quantité de floribundoside, nous avons pu reprendre cette étude et préciser la constitution de ce glucoside. Après recristallisation dans l'alcool à 60°, la substance, cristallisée en longues aiguilles, fond à 224-226° au bloc Maquenne; la solution alcoolique est lévogyre $[\alpha_D]$ — 96°, elle donne une coloration jaune clair avec le perchlorure de fer en solution diluée. Par hydrolyse acide (avec l'acide sulfurique à 3 % en volume pendant 4 h au bain-marie bouillant), a été obtenue (dans la proportion d'environ 60 %) une génine cristallisée en aiguilles de pF 248°, tandis que dans les eaux mères réductrices et dextrogyres a pu être caractérisé (osazone, pouvoir rotatoire, chromatographie sur papier) du glucose. L'aglycone, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, présente les réactions colorées des flavanones : coloration rose violacé avec le magnésium en milieu chlorhydrique; fluorescence bleue avec l'acétate de magnésium; par contre, la réaction de Wilson (mélange citroborique dans l'acétone anhydre) est négative. La génine se dissout en milieu alcalin en donnant des solutions jaunes, elle se colore en violet brun avec le perchlorure de fer alcoolique. L'analyse élémentaire indique une formule en $C_{15}H_{12}O_5$. Cette substance ne contient pas de groupement méthoxyle. Par action de l'anhydride acétique en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, pendant plusieurs jours à la température ordinaire, on obtient un dérivé triacétylé de pF 124-126°. La solution alcoolique à 1 pour 100 000 examinée en lumière ultraviolette (spectrophotomètre Unicam SP 500) présente un maximum à 2 900 Å et une inflexion à 3 250 Å.

Tous ces caractères sont ceux de la 7.5.4′ trihydroxyflavanone ou *naringénine*. Nous avons d'ailleurs préparé cette dernière par hydrolyse acide du naringoside obtenu lui-même à partir d'écorces de Pamplemousse (*Citrus decumana* L.) et nous avons pu constater l'identité de la floribundigénine et de la naringénine; le floribundoside est donc une gluconaringénine. Deux hétérosides correspondant à cette formule sont déjà connus : la prunine ou naringénine 7-glucoside obtenue par Hasegawa ([2]) du *Prunus yedoensis* et le salipurposide ou naringénine 5-glucoside isolé par Rabaté ([3]) du *Salix purpurea* L. et dont la structure a été établie par

([1]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 72.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 6114.

([3]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 13, 1931, p. 814.

Zemplen ([1]). La prunine a des propriétés différentes de celles du floribundoside, de plus elle donne une coloration brune avec le perchlorure de fer (hydroxyle en 5 libre). Notre substance a été envoyée à Hasegawa, ce dernier a pu constater que les deux produits étaient différents. Grâce au Professeur Sannié du Muséum, nous avons pu comparer le floribundoside au salipurposide de Rabaté : les deux hétérosides ont les mêmes réactions colorées (avec la soude, le perchlorure de fer, le magnésium en milieu chlorhydrique), le mélange des deux substances n'amène pas de changement du point de fusion, les spectres dans l'ultraviolet, le pouvoir rotatoire sont pratiquement les mêmes : le floribundoside est donc identique au salipurposide ou naringénine 5-glucoside. Au point de vue des rapports de la composition chimique et de la botanique systématique, il est curieux de constater la présence d'un même glucoside flavonique dans des familles aussi éloignées l'une de l'autre, dans la classification, que les Salicacées et les Légumineuses.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La séparation des anthocyannes des raisins.* Note de MM. **Jean Ribéreau-Gayon** et **Pascal Ribéreau-Gayon**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les anthocyannes sont des dérivés du phénylbenzopyrilium ne variant que par le nombre de OH, de CH_3 et de $C_6H_{12}O_6$. Willstätter, Karrer et Robinson les séparaient par l'insolubilité des picrates; mais ceux-ci ne renferment pas tout le colorant, et ils ne sont pas purs : les produits obtenus à partir du raisin, soumis à la chromatographie sur papier, ne donnent jamais un seul spot; le « picrate d'œnoside » est constitué par quatre substances dont l'œnoside représente 80 % environ.

Ces idées d'ailleurs avaient été développées par Karrer (1936) : « Très souvent une même plante contient un mélange de différentes anthocyannes ; il est alors très difficile d'isoler chacun des constituants du mélange; dans de nombreux cas on ne peut y parvenir qu'en recourant à l'analyse d'absorption chromatographique (sur colonnes). Avant que ce fait ne fût établi, un grand nombre de colorants floraux, reconnus complexes par la suite, étaient tenus pour des combinaisons définies simples et avaient reçu des dénominations particulières. Il est à prévoir que des recherches ultérieures révéleront que l'un ou l'autre des colorants ici mentionnés n'est pas un corps pur, mais constitue un mélange de plusieurs anthocyannes. »

La chromatographie de partage sur papier doit être aujourd'hui la méthode de choix dans l'étude d'un mélange aussi complexe de substances aussi voisines.

([1]) *Ber.*, 76, 1943, p. 386.

Nous avons pu mettre au point une méthode chromatographique à deux dimensions permettant une bonne répartition dans le plan des différentes anthocyannes ([1]).

Bate-Smith ([2]) avait proposé comme solvant le butanol acétique et signalé la difficulté de trouver un deuxième solvant avec lequel le rapport Rf serait inversé. Nous avons obtenu de très bons résultats en préparant deux solvants de la façon suivante : dans une ampoule à décanter on mélange 400 cm^3 de butanol primaire, 100 cm^3 d'acide acétique et 500 cm^3 d'eau; après agitation et décantation la couche inférieure constitue le solvant 1, la couche supérieure (butanol acétique proprement dit) est le solvant 2. Nous faisons avec chacun de ces solvants des chromatographies descendantes de 12 h sur du papier Arches 302; nous mettons en œuvre une solution chlorhydrique N/10 d'anthocyannes préparée par macération des pellicules pressées et lavées.

L'application de cette méthode aux raisins des cépages bordelais *Merlot* et *Cabernet* a montré que leurs matières colorantes sont identiques et constituées par sept substances rouges différentes présentes en quantités appréciables et au moins une autre à l'état de traces. Les raisins des cépages hybrides *Seibel* 7054 et 5455 ont donné des chromatogrammes très différents de ceux des cépages français et montré la présence de dix substances rouges différentes.

La méthode permet de fractionner la matière colorante des raisins. On effectue simultanément sur plusieurs grandes feuilles des chromatogrammes à une dimension avec le solvant 1. On obtient, avec les deux sortes de cépages, cinq bandes qui sont découpées; de chacune de ces bandes on élue les pigments par de l'acide acétique à 20 %. Toutes les fractions correspondant à des bandes identiques sont rassemblées; on a ainsi fractionné la matière colorante des raisins en cinq parties qui, sans être absolument pures, contiennent chacune une substance qui domine largement. Sur chacune de ces fractions nous avons appliqué des tests caractéristiques, notamment effectué l'étude de la fraction aglucone et du spectre d'absorption.

Un autre problème est celui de la séparation et de l'identification des aglucones, ou anthocyanols, entrant dans la constitution des anthocyanosides naturels, qui sont eux-mêmes séparés par les techniques précédemment décrites; ici encore la chromatographie s'est révélée très efficace.

Pour la séparation des aglucones nous avons utilisé la méthode de Bate-Smith ([3]) qui consiste essentiellement à extraire les aglucones des anthocyanosides (libérés par une hydrolyse chlorhydrique) à l'aide d'un faible volume

---

([1]) P. Ribéreau-Gayon, *C. R. Acad. Agric.*, 39, 1953, p. 800 et *Dipl. études sup.*, Bordeaux, 1954.

([2]) *Nature*, 161, 1948, p. 835; Bate-Smith et Westall, *Biochem. et Biophys. Acta*, 4, 1950, p. 427.

([3]) *Biochem. J.* (à paraître).

d'alcool amylique, puis à chromatographier les pigments, en solution amylique, par un solvant de composition suivante : acide acétique 300; HCl 30; eau 100. Dans les différents raisins étudiés cette méthode nous avait donné trois anthocyanols ([1]) : *malvidol*, *pétunidol*, et *delphinidol*; l'identification a été faite par comparaison des Rf avec ceux de produits purs, et avec ceux d'anthocyanols extraits de fleurs déterminées.

Mais avec cette méthode certains anthocyanols ont des Rf très peu différents et ne sont pas séparés; aussi nous avons cherché un deuxième solvant permettant de faire une chromatographie à deux dimensions. Deux solvants nous ont donné des résultats satisfaisants, le butanol acétique et le solvant de composition suivante : alcool isoamylique, 80; acide acétique, 30; eau, 100. Dans ces conditions, et avec les deux sortes de cépages étudiés ici, nous avons trouvé, en plus des trois anthocyanols précédemment cités, du *cyanidol* et du *pœnidol*; ceux-ci ont été caractérisés à l'aide de leur Rf dans le butanol acétique et de leur coloration plus vive que celle des trois autres anthocyanols.

Disposant de ces techniques de séparation des anthocyannes, nous avons cherché à identifier celles qui, aux nombre de sept ou de dix, suivant les cas, entrent dans la constitution de la matière colorante des différents raisins; les résultats obtenus feront l'objet d'une prochaine publication.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Potentiel de membrane et potentiels d'action de nerf d'Insecte recueillis à l'aide de microélectrodes intracellulaires.* Note de MM. **Jacques Boistel** et **Édouard Coraboeuf**, présentée par M. Léon Binet.

L'extension de l'emploi de microélectrodes intracellulaires à l'étude du tissu nerveux d'Insecte a permis de mesurer, pour la première fois, sur la chaîne ganglionnaire de Blatte des potentiels de membrane de 78 mV et des potentiels d'action de 85 mV. Leur durée est comprise entre 1,3 et 1,8 σ, leur vitesse de propagation entre 6,6 et 7,2 m/s.

La technique des microélectrodes intracellulaires a permis à différents auteurs de déterminer la valeur et les caractéristiques du potentiel de membrane et du potentiel d'action des cellules de nombreux tissus ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]).

L'objet de cette Communication est de présenter les résultats que nous avons obtenus dans le cas de la fibre nerveuse d'Insecte. Le matériel biologique utilisé est une Blatte, « Periplaneta americana », sur laquelle

([1]) E. Coraboeuf et S. Weidmann, *C. R. Soc. Biol.*, **143**, 1949, p. 1360.
([2]) A. L. Hodgkin et B. J. Katz, *J. of Physiol.*, **109**, 1949, p. 240.
([3]) G. Ling et R. W. Gérard, *J. cell. comp. Physiol.*, **34**, 1949, p. 382.
([4]) W. L. Nastuk et A. L. Hodgkin, *J. cell. comp. Physiol.*, **35**, 1950, p. 39.
([5]) S. Weidmann, *J. of Physiol.*, **114**, 1951, p. 372.
([6]) J. W. Woodbury, *J. cell. comp. Physiol.*, **39**, 1952, p. 323.

de nombreux travaux anatomiques et électrophysiologiques ont déjà été effectués.

Selon Roeder [7], la chaîne ganglionnaire abdominale de ce Dictyoptère est parcourue dans sa région centrale par des fibres de grand diamètre : six d'entre elles mesurent de 20 à 45 μ de diamètre. Elles sont disposées en deux groupes : un groupe ventral est formé par les trois plus grandes fibres, un groupe dorsal est constitué de quatre fibres d'un diamètre inférieur. Ces fibres parcourent sans synapse toute la partie abdominale de la chaîne.

La chaîne ganglionnaire est prélevée entre le 1er et le 2e ganglion abdominal, d'une part, et les points de jonction entre les nerfs cercaux et le 6e ganglion abdominal, d'autre part. Dans les espaces interganglionnaires, la gaine conjonctive enveloppant chacun des deux troncs qui la constituent,

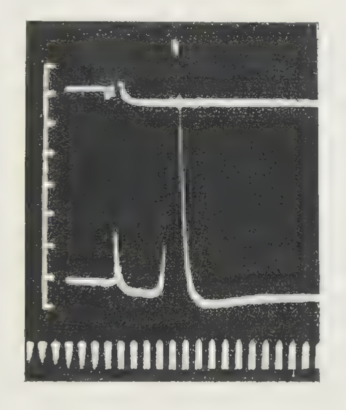


Fig. 1.

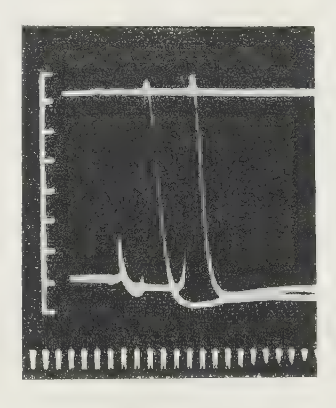


Fig. 2.

Fig. 1. — Potentiel de membrane et potentiel d'action de fibre géante de *Periplaneta americana*, recueillis à l'aide d'une microélectrode intracellulaire. Le tracé supérieur figure la ligne de potentiel zéro obtenue lorsque la microélectrode est en dehors de la fibre. Amplitudes en dizaines de millivolts. Temps en 0,5 milliseconde.

Fig. 2. — Mesure de la vitesse de conduction. Distance entre les deux points explorés : 4,3 mm. Intervalle de temps entre les deux potentiels d'action : 1,6 milliseconde. Vitesse de conduction : 6,9 m/s.

s'oppose à toute pénétration de la microélectrode exploratrice. Il est donc nécessaire de retirer cette gaine sur une certaine longueur. Pour cela, après section de l'un des troncs, on pratique une incision circulaire autour de la gaine de l'autre à l'aide de microaiguilles, puis, au moyen de pinces fines, on écarte l'une de l'autre les deux parties de la gaine de façon à dégager la chaîne sur 1 mm environ. Cette opération est effectuée d'une part entre le 4e et le 5e, d'autre part entre le 5e et le 6e ganglion abdominal. La préparation, disposée sur un lit d'agar-agar, baigne dans le

---

(7) K. D. Roeder, *J. Exp. Zool.*, 108, 1948, p. 243.

liquide physiologique que préconise Roeder ([8]). Les systèmes d'enregistrement et d'excitation sont identiques à ceux décrits précédemment par Coraboeuf pour l'étude du tissu cardiaque de Mammifère ([9]), ([10]). Les électrodes utilisées ont moins de 0,5 μ de diamètre à la pointe. L'excitation a lieu entre le 3e et le 4e ganglion. Au cours d'une cinquantaine de mesures, les potentiels de membrane se sont échelonnés entre 60 et 89 mV avec une moyenne de 78 mV. Les potentiels d'action s'échelonnent entre 65 et 92 mV avec une moyenne de 85 mV. On retrouve donc, sur ce matériel, des valeurs analogues à celles citées par d'autres auteurs sur des tissus nerveux différents, de même que la présence d'une inversion de potentiel de la membrane lors du passage de l'influx (*fig.* 1). En effet, l'ampleur du potentiel d'action est toujours supérieure à celle du potentiel de membrane au repos. Les potentiels d'action sont suivis d'un potentiel consécutif ou « after potential » positif d'amplitude variable, analogue à ceux décrits par Hodgkin et Katz, Weidmann, Coraboeuf et Weidmann, Woodbury. La durée des potentiels d'action varie entre 1,3 et 1,8 σ. Enfin, nous avons déterminé la vitesse de l'influx dans les fibres géantes qui traversent sans interruption les ganglions, en piquant la microélectrode successivement en deux points de la chaîne séparés par une distance connue. Cette vitesse est comprise entre 6,60 et 7,20 m/s; cette valeur confirme les résultats obtenus par Roeder à l'aide d'électrodes externes ([11]). En conclusion, il apparaît possible d'étendre aux fibres nerveuses non myélinisées d'Insecte la méthode d'enregistrement des potentiels cellulaires par microélectrodes internes. Nous envisageons d'utiliser cette technique pour l'étude de l'action de différents agents ioniques ou pharmacologiques sur le nerf d'Insecte.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des fonctions corticales chez l'Homme par la méthode des réflexes conditionnés électrocorticaux V. Deuxième système de signalisation.* Note (*) de M. **Nicolas-A. Popov** et Mme **Catherine Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans son exposé où il développe les idées de Pavlov, Bykov ([1]), ([2]) écrit que

([8]) K. D. Roeder, *J. cell. comp. Physiol.*, 31, 1948, p. 327.

([9]) E. Coraboeuf, Mlle C. de Loze et J. Boistel, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1169.

([10]) E. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *J. Physiol., Association Physiol.*, Lille, 1954, (sous presse).

([11]) K. D. Roeder, *Insect Physiology*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1953, p. 434.

(*) Séance du 17 mai 1954.

([1]) K. M. Bykov, *Session scientifique consacrée aux problèmes de la théorie physiologique de I. Pavlov*, 1950, p. 20.

([2]) K. M. Bykov, *Nouvelles données sur la physiologie et la pathologie de l'écorce cérébrale* (*Communication au XIXe Congrès international de Physiologie*, 1953).

le problème du deuxième système de signalisation est encore très insuffisamment étudié.

Ayant tout d'abord démontré que les images consécutives et les images consécutives conditionnées proviennent de l'écorce cérébrale, nous abordons maintenant l'étude de ce délicat problème.

Nous avons examiné l'influence de la parole entendue, en premier lieu sur l'électroencéphalogramme, et en second lieu sur les phénomènes subjectifs que sont les images consécutives et les images consécutives conditionnées.

Comme dans toutes nos expériences, le sujet se repose sur un fauteuil dans une pièce noire. L'expérimentateur, ainsi que l'appareil se trouvent dans une autre pièce séparée par un corridor. Pour transmettre les paroles, on utilise un microphone placé près de l'expérimentateur et relié à un haut-parleur installé dans la pièce noire, près du sujet. Nos observations sont classées en deux groupes.

1. *Étude de l'action du mot « lumière » prononcé à haute voix.* — On a observé : *a*. les changements dans les tracés de l'électroencéphalogramme et *b*. les images consécutives enregistrées par le sujet en appuyant sur une poire.

Le tableau I présente un exemple d'expérience effectuée avec un de nos sujets.

TABLEAU I.

Sujet M. L. (expérience n° 422 du 14 avril 1954).

Temps.	Stimulation reçue.	Série apparue.
6 h 25 mn	Lumière (2 éclats lumineux)	Série habituelle (5 images consécutives); durée 34 s
6 h 28 mn	Lumière (2 éclats lumineux)	» »
6 h 35 mn	Parole *Lumière* répétée 2 fois à 0,5 s d'intervalle	2 images consécutives bleu-vert; durée 36 s
6 h 37 mn	Combinaison son-lumière (son suivi de 2 éclats lumineux)	Images floues, décolorées, impossibles à dessiner
6 h 39 mn	Combinaison son-lumière	Série colorée de 4 images; durée 40 s

D'après les résultats obtenus au cours de nos expériences, on voit que le mot *lumière* prononcé à haute voix produit la même action que la lumière elle-même. Ainsi, sur l'électroencéphalogramme, on voit l'action d'arrêt α prolongée et l'apparition des groupes α suivant immédiatement l'apparition des images consécutives.

2. *Étude des images consécutives conditionnées provoquées par les mots « son aigu » prononcés à haute voix.* — On prend en considération : *a*. les images consécutives conditionnées et les variations de l'électroencéphalogramme provoquées par l'action du son aigu lui-même (le son qui était toujours renforcé par la lumière); *b*. l'apparition des images consécutives conditionnées et les variations de l'électroencéphalogramme provoquées par l'action des mots *son aigu* prononcés à haute voix.

Voici un exemple des résultats de nos expériences :

Tableau II.

Sujet M. R. (expérience n° 424 du 19 avril 1954).

Temps.	Stimulation reçue.	Série apparue.
4 h 2 mn.......	Combinaison son-lumière (son suivi de 2 éclats lumineux)	Série habituelle (11 images consécutives); durée 97 s
4 h 6 mn.......	*Son aigu* prononcé 2 fois à haute voix à 0,5 s d'intervalle	6 images consécutives conditionnées bien exprimées toutes rouges; durée 68 s
4 h 8 mn.......	Combinaison son-lumière	3 images consécutives très faiblement colorées gris; durée 63 s
4 h 11 mn.......	Combinaison son-lumière	7 images consécutives faiblement colorées jaune pâle; durée 87 s

On constate que les mots *son aigu* prononcés à haute voix produit sur les images consécutives conditionnées et sur l'électroencéphalogramme le même effet, et même plus intense que le son lui-même (six images consécutives conditionnées au lieu de quatre).

Il faut souligner :

1° que dans toutes nos expériences la série d'images consécutives après combinaison son-lumière qui suit celle après la parole entendue, contient toujours des images moins nombreuses et moins colorées. Il s'agit donc dans ce cas, d'une inhibition d'induction négative (*voir* tableaux I et II).

2° *a*. Nous avons constaté que la réaction d'arrêt alpha provoquée par la parole adéquate (lumière) est plus marquée et prolongée que lorsque l'on emploie des paroles indifférentes (pain, tableau, etc.) celles-ci ne produisant qu'un effet de surprise.

b. Les paroles adéquates peuvent provoquer l'apparition des images consécutives, tandis que les paroles indifférentes ne les provoquent jamais.

3° *a*. Les mots *son aigu* (nom du son qui était toujours renforcé par la lumière) provoquaient toujours la suppression des alpha et l'apparition des images consécutives conditionnées,

b. Les mots *son bas* (son qui n'avait jamais été renforcé par la lumière) peuvent produire l'arrêt alpha par suprise, mais n'ont jamais produit l'apparition d'images consécutives conditionnées.

Nous avons ainsi encore une preuve que le phénomène d'apparition des images consécutives et des images consécutives conditionnées est un processus dépendant, pour la plus grande partie, du cerveau, car les images consécutives et consécutives conditionnées provoquées par la parole, c'est-à-dire par le deuxième système de signalisation, étant un phénomène purement cortical, la rétine n'y joue aucun rôle.

ZOOLOGIE. — *Sur le dimorphisme sexuel des maxillipèdes de* Cæcosphæroma burgundum *et sa signification physiologique.* Note (*) de MM. **Roger Husson** et **Josef Daum**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite des recherches de différents auteurs [Van Emden ([1]), Jancke ([2]), Gravier ([3])] l'attention a été attirée sur la conformation particulière de la base des maxillipèdes des femelles ovigères de l'Aselle commune (*Asellus aquaticus* L.) : existence de formations lamellaires présentes à la base des maxillipèdes de ces femelles et étroitement liées à l'incubation. On a désigné ces lamelles munies de soies serrées soit sous le terme de « *Wasserstrudelapparat* » soit de « *Putzapparat* ». Elles constituent des caractères sexuels secondaires temporaires des femelles ovigères de cette espèce de Crustacés Isopodes; leur apparition coïncide avec celle d'une cavité incubatrice fonctionnelle.

Au cours de recherches biologiques portant sur plusieurs centaines d'exemplaires de l'Isopode cavernicole *Cæcosphæroma burgundum* Dollfus provenant des eaux souterraines de Lorraine [Husson et Daum ([4]) et ([5])], il nous est apparu que les femelles ovigères de cette espèce étaient, elles aussi, pourvues des mêmes caractères sexuels secondaires temporaires, ceux-ci entraînant un net dimorphisme sexuel que nous décrirons brièvement ici.

Maxillipèdes du mâle (*fig.* 1). — Dans sa « Revision des *Monolistrini* », Racovitza ([6]), qui n'avait pas observé de dimorphisme sexuel, décrit seulement les maxillipèdes d'un mâle de *Cæcosphæroma burgundum*. Nos observations concordent pleinement avec sa description.

Maxillipèdes d'une femelle ovigère (*fig.* 2). — A la base de chaque maxillipède nous avons trouvé de chaque côté deux prolongements lamellaires qui doivent être interprétés comme des caractères sexuels temporaires car ils ne se rencontrent ni chez les mâles ni chez les femelles immatures.

Du côté externe on trouve une lame qui se développe en même temps que les lamelles incubatrices; de forme ellipsoïde et de grandeur moitié de celle du premier oostégite, elle s'étend en direction distale au-dessus de la base du maxillipède; son bord externe est garni de fines et longues soies serrées alors que les soies du bord interne sont un peu plus espacées. Elle peut être désignée sous le nom de « *lobe externe* » et doit être interprétée comme un oostégite rudimentaire dépendant du maxillipède.

(*) Séance du 10 mai 1954.

([1]) *Arch. f. Naturgesch.*, 88, 1922, p. 91-133.

([2]) *Arch. f. Hydrobiol.*, 17, 1926, p. 678-698.

([3]) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 10e série, 14, 1931, p. 303-420.

([4]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2345.

([5]) *Annales Universitatis Saraviensis*, 2, 1953, p. 166-174.

([6]) *Biospeologica*, n° 13, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 4e série, 4, 1910, p. 625-758.

Du côté interne se développe en même temps une autre lamelle plus petite et subtriangulaire s'insérant également à la base du corps du maxillipède; nous la désignerons sous le terme de « *lobe interne* ».

Par l'examen et la dissection des pièces buccales on peut se rendre compte de ce que le lobe externe est séparé du marsupium par le pli vertical qui affecte le premier oostégite. Par contre le lobe interne a la possibilité d'atteindre le bord antérieur du marsupium à l'intérieur duquel il ne pénètre pas. De ce fait,

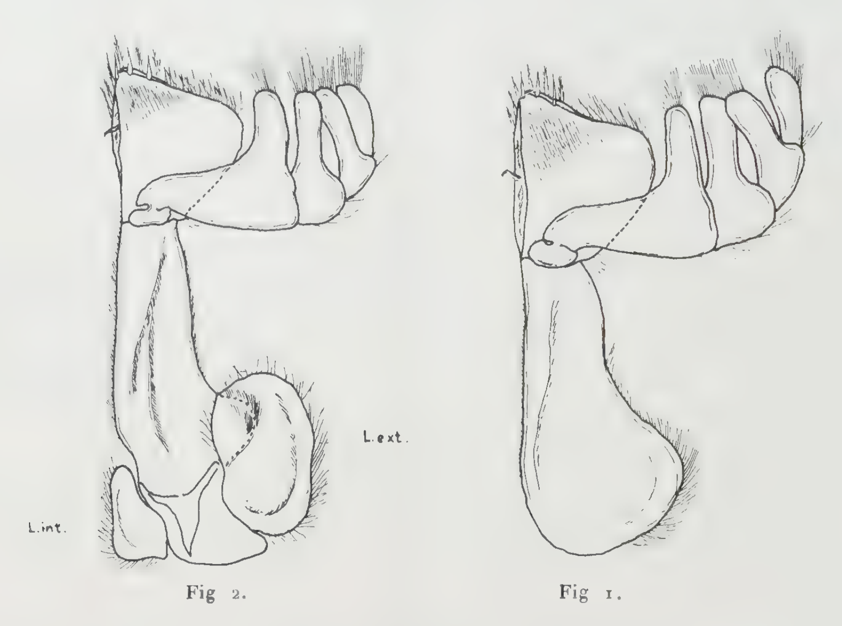


Fig. 1. — Maxillipède d'un mâle.

Fig. 2. — Maxillipède d'une femelle ovigère.

ce lobe interne a pour ainsi dire la signification d'un *Wasserstrudelapparat* car son arête est entièrement garnie de soies qui sont toutes dirigées vers l'avant; son battement rythmique donne naissance à un léger courant d'eau dans le marsupium; ceci semble confirmé par le fait que les arêtes des oostégites de la quatrième paire sont munies de soies pennées qui fonctionnent comme filtre pour arrêter les menues particules qui risqueraient d'être entraînées dans le marsupium par ce faible courant d'eau postéro-antérieur; celui-ci suffit pour l'approvisionnement en oxygène des embryons qui sont d'ailleurs toujours en petit nombre chez cette espèce cavernicole.

En résumé, alors que le lobe externe doit être interprété comme un oostégite rudimentaire dépendant du maxillipède, le lobe interne fonctionne physiologiquement comme *Wasserstrudelapparat* et concourt ainsi au renouvellement de l'eau dans le marsupium ; on ne peut en effet interpréter cette dernière formation comme *Putzapparat* dans le sens que lui a donné Jancke, car ce lobe ne fait pas

saillie à l'intérieur du marsupium et il n'a pas de soies pennées puissantes comme il en a été signalé chez *Asellus* et *Idotea*.

Si nous comparons avec ce qui est connu chez les autres espèces de Monolistrinés cavernicoles nous constatons que nous n'avions de données précises sur le dimorphisme sexuel des maxillipèdes que chez deux espèces *Monolistra berica* Fabiani étudié par Racovitza et *Monolistra schottlænderi* décrit par Stammer ([7]) et, dans ces deux espèces, seuls les lobes externes ont été signalés et considérés par les deux auteurs comme des oostégites rudimentaires.

BIOLOGIE. — *Influence d'une déficience pantothénique légère sur les résultats de la gestation chez la Ratte.* Note de M[me] **Jeanne Lefebvres**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons montré, chez la Ratte gestante, qu'une déficience pantothénique ne se manifestant encore par aucun signe extérieur provoque soit la résorption de la portée, soit l'apparition d'anomalies congénitales ([1]). Certaines sont de véritables malformations : exencéphalie, anophtalmie. De plus, on observe fréquemment un œdème sous-cutané et enfin, aux extrémités, des hémorragies pouvant conduire, à la suite de nécrose, à des malformations secondaires par amputation ([2]).

Ces résultats ont été obtenus en administrant à des rattes un régime synthétique dépourvu d'acide pantothénique, dont la composition centésimale est la suivante : saccharose, 68; caséine dévitaminée, 18; huile d'arachide, 10; mélange salin de R. B. Hubbel, L. B. Mendel et A. J. Wakeman ([3]), 4; chlorure de choline, 0,1. Les vitamines sont administrées individuellement à chaque ratte : 1° sous forme d'une poudre vitaminée apportant quotidiennement, en μg : B_1, 120; B_2, 120; B_6, 120; biotine, 100; acide folique, 100; nicotinamide, 1500; vitamine K, 5; 2° sous forme de dilutions huileuses apportant, tous les 10 jours : vitamine A, 400 U. I.; vitamine D, 1,2 μg; vitamine E, 1,25 mg. Administré de 3 à 11 jours avant l'accouplement et pendant toute la gestation, ce régime de carence stricte permet d'obtenir des embryons anormaux. Cependant, la résorption totale de la portée est extrêmement fréquente (68,2 % des rattes). Dans les mêmes conditions, des rattes témoins recevant en plus 150 μg par jour d'acide pantothénique donnent des portées normales.

Nous avons cherché si une carence totale était vraiment nécessaire pour obtenir des malformations, et quelle était la dose journalière indispensable

([7]) *Zool. Anz.*, 88, 1930, p. 291-304.

([1]) J. Lefebvres, Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris, 1951.

([2]) A. Giroud, J. Lefebvres, H. Prost et R. Dupuis, *J. Embryol. exp. Morph.*, 1954 (sous presse).

([3]) *J. Nutrit.*, 14, 1937, p. 273.

pour les empêcher. Dans ce but, notre régime synthétique primitif sans acide panthothénique a été supplémenté par des doses de plus en plus notables de cette vitamine. Ces régimes ont été administrés de 10 à 20 jours avant la fécondation et pendant toute la gestation.

Résultats et conclusions. — Les résultats de la gestation dépendent de l'apport du régime en acide pantothénique (voir le tableau). Des doses journalières de 0 à 10 μg conduisent à la résorption totale de la portée dans 100 % des cas. A mesure que la dose augmente, les résorptions diminuent, et l'on voit apparaître des fœtus anormaux, puis des normaux. Lorsque la gestation n'est pas interrompue, la proportion des fœtus anormaux varie peu en fonction de la dose d'acide pantothénique, tandis que les proportions respectives des résorbés et des normaux varient beaucoup. 50 μg par jour est, dans les conditions de nos expériences, la plus petite dose permettant le développement normal du fœtus; 20 μg par jour est la plus favorable au développement des fœtus anormaux.

Résultats des gestations en fonction de l'apport journalier du régime en acide pantothénique.

Dose (μg).	Nombre Rattes.	Nombre œufs implantés.	Résultats des gestations (par portée).	Fœtus pour 100 œufs implantés. Résorbés.	Anormaux.	Normaux.
0.....	17	90	Pas de fécondation (4) Pas d'implantation (2) Résorption complète (11)	100	0	0
10.....	10	67	Pas de fécondation (2) Résorption complète (8)	100	0	0
20-25...	12	107	Pas de fécondation (1) Résorption complète (6) Résorption partielle (1) Portée anormale (4)	57,9	18,7	23,3
30-35...	9	84	Résorption complète (3) Résorption partielle (1) Portée anormale (3) Portée normale avec 1 embryon résorbé (1) Porté normale (1)	46,4	15,5	38,1
40-45...	10	87	Résorption partielle (1) Portée anormale (3) Portée normale avec 1 ou 2 embryons résor. (3) Portée normale (3)	17,2	10,3	72,4
50....	8	67	Portée anormale (1) Portée normale avec 1 embryon résorbé (2) Portée normale (5)	3,0	1,5	95,5

En conclusion, les troubles de la gestation sont donc d'autant plus importants que l'apport en acide pantothénique est plus faible.

De plus, on constate que, même avec des doses représentant environ le tiers de la dose généralement admise comme normale, on observe encore quelques anomalies.

D'après l'ensemble de nos résultats, la carence tératogène en acide pantothénique est une carence légère.

BIOLOGIE. — *Sur la distinction du phosphore et du silicium dans les concrétions ou incrustations calcaires d'origine biologique.* Note (*) de Mlle **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Charles Jacob.

Pour distinguer avec certitude le phosphore du silicium dans les calcaires d'origine biologique, il est bon de recourir à l'analyse spectrographique qualitative, les réactions microchimiques, les diagrammes de rayons X et les spectres d'absorption infrarouges donnant des résultats analogues.

Les calcaires d'origine biologique ne sont jamais purs : ils contiennent des quantités plus ou moins appréciables de différents métaux, ainsi que, très fréquemment, du phosphore ou du silicium ([1]). Les anions correspondant à ces deux métalloïdes, voisins dans le tableau périodique de Mendeleieff, ont certaines propriétés chimiques analogues, et, dans bien des cas, lorsque l'on ne dispose que de quantités faibles de substance, les réactions microchimiques obtenues à partir de l'un ou l'autre de ces éléments sont pratiquement indiscernables. Phosphates et silicates de calcium en particulier, lorsqu'ils sont mélangés aux calcaires, sont extrêmement difficiles à distinguer l'un de l'autre. Non seulement les méthodes microchimiques, mais encore les méthodes d'identification à l'aide des rayons X ou des rayons infrarouges donnent des résultats prêtant à confusion.

En effet, aux rayons X, phosphocarbonates et silicocarbonates de Ca, amorphes, ne donnent pas de raies mais seulement un anneau diffus, et cet anneau est à la même place dans les deux cas. Sur les spectres d'absorption infrarouges, les bandes situées entre 8 et 15 μ sont larges et difficilement pointables; la principale, chez les phosphates comme chez les silicates, est située entre 1000 et 1100 cm^{-1} ([2]). Signalons que, lorsqu'il s'agit de silice colloïdale et non de silicates, l'anneau diffus des diagrammes de rayons X a un diamètre beaucoup plus large que celui des silicocarbonates, et que la principale bande d'absorption infrarouge est située vers 1080-1100 cm^{-1}, une autre bande, absente dans le cas des silicates, apparaissant vers 785-790 cm^{-1}.

La seule méthode qui permette d'affirmer que l'on a affaire à des phosphates ou à des silicates est la méthode d'analyse spectrographique : en effet, ce sont

(*) Séance du 17 mai 1954.

([1]) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 151.

([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1544.

alors les éléments eux-mêmes qui sont détectés, et les raies d'émission du phosphore et du silicium ne se trouvent pas à la même place. Mais l'analyse spectrographique ne nous permet pas de discerner si le silicium est sous forme de silice ou de silicates; il faut alors recourir à d'autres moyens d'investigation. C'est une étude faite sur de nombreux calcaires d'origine biologique qui m'a montré l'intérêt présenté par l'utilisation parallèle de ces différentes méthodes physiques, en particulier en ce qui concerne la présence du phosphore et du silicium. Voici quelques exemples concrets :

Dans le domaine végétal, le Teck (*Tectona grandis*, Verbénacées) présente dans les vaisseaux du bois du cœur de petites concrétions blanches que l'on a longtemps prises pour des phosphates ou des phosphocarbonates ([3]). L'analyse spectrographique a révélé que l'élément essentiel était le silicium, que le calcium n'était présent qu'en proportions minimes et que le phosphore n'était pas décelable (quantité inférieure à 1 pour 1000); comme élément étranger, on n'y trouve que des traces de magnésium. Le diagramme de rayons X donne clairement l'anneau diffus de la silice et, très faiblement, les raies de la calcite, irrégulièrement marquées. Sur le spectre infrarouge, on ne constate que les trois larges bandes de la silice. On peut donc affirmer que les concrétions du bois de Teck sont exclusivement constituées par de la silice colloïdale pure, avec quelques cristaux de calcite irrégulièrement distribués çà et là; elles ne contiennent ni phosphates, ni phosphocarbonates ni silicocarbonates.

Les cystolithes de *Ficus* ou de *Pilea* (Urticales) étaient considérés comme formés d'une trame cellulosique imprégnée de silicocarbonates amorphes, le pédicelle étant en silice ([4]); en effet, l'analyse spectrographique avait révélé que le phosphore n'était pas décelable mais qu'il y avait environ 5% de silicium; les diagrammes de rayons X montrent que Si est sous forme de silicocarbonates et non de silice colloïdale, l'anneau de cette dernière n'étant jamais visible (pas plus, d'ailleurs, que la bande de 790 cm^{-1} sur les spectres infrarouges).

Dans le domaine animal, on peut donner comme exemple l'étude de la coque de l'œuf de Couleuvre, signalée comme étant formée de calcaire amorphe ([5]); sur la présence ou l'absence de Si ou de P, pas d'indications précises. En fait, cette coque est constituée par une membrane organique à fibrilles enchevêtrées, isotrope, sur laquelle se trouvent plaqués en couche très mince des amas de tout petits cristaux à formes contournées, engrenés comme les pièces d'un puzzle, et biréfringents. Sur l'ensemble sont disposées çà et là des sortes de « fleurs » formées de cristaux plus gros, fortement biréfringents, imprégnant une substance organique à structure fibrillaire. Les diagrammes de rayons X ont montré que ces « fleurs » étaient de la calcite pure et que les petits cristaux correspondaient à de la calcite microcristalline contenant probablement de 10 à 15 % de phosphate tricalcique α; on observe de plus sur le diagramme l'anneau diffus des phospho- ou silico-carbonates amorphes, en plus faibles proportions (1 à 10%). L'analyse spectrographique indique qu'il n'y a que peu de phosphore mais que par contre il y a du silicium; comme l'anneau de la silice n'est pas visible sur le diagramme, il est vraisemblable que tout le P est sous forme de phosphate tricalcique et le Si, sous forme d'un silico-carbonate.

Ces exemples montrent le parti que l'on peut tirer de l'utilisation parallèle de ces méthodes et l'intérêt majeur de l'analyse spectrographique qualitative

---

([3]) Solereder avait déjà signalé la présence de silice.

([4]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1049.

([5]) Boggild, *The shell structure of the Mollusks*, 1930.

pour la distinction des phosphates et des silicates de calcium. Il me paraît intéressant de signaler que, dans aucun des calcaires d'origine végétale étudiés, le phosphore n'a pu être décelé (sensibilité de la méthode pour P : 10^{-3}), alors que dans les calcaires d'origine animale sa présence est très fréquente. Il semble bien que, alors que Si est très souvent détecté dans les précipitations calcaires végétales, P n'existe dans les tissus des plantes qu'à l'état de sel soluble ou dans des combinaisons non dialysables. En ce qui concerne la précipitation des calcaires amorphes, le silicium jouerait chez les végétaux le même rôle que le phosphore chez les animaux.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'oxydation de l'acétate par* Escherichia coli. *Variations en fonction de la croissance. Rôle inhibiteur de la streptomycine.* Note de Mme **Paulette Vignais** et M. **Pierre Vignais**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

E. coli (Monod) cultivé en aérobiose totale synthétise au début de sa phase exponentielle de croissance un système enzymatique d'oxydation de l'acétate. La biogénèse de ce système est inhibée par la streptomycine.

Escherichia coli cultivé en aérobiose totale est capable de cataboliser l'acétate de sodium ([1]), ([2]). Nous avons toutefois constaté avec *E. coli* (souche Monod) que la vitesse et le taux d'oxydation de l'acétate étaient variables suivant que les populations bactériennes provenaient du début, du milieu ou de la fin de la phase exponentielle.

Le milieu nutritif, de pH 7, est constitué d'eau peptonée additionnée d'extrait de levure et de phosphate bipotassique. Il est réparti dans des fioles de Fernbach remplies au 1/10e de leur volume. Après ensemencement, les milieux de culture sont portés à 37°C et agités sur une machine à secousses de façon à réaliser une aérobiose complète. Les suspensions recueillies aux différents stades de la croissance sont centrifugées puis lavées deux fois à l'eau distillée.

1. *Variations du pouvoir acéto-oxydasique.* — Les consommations d'oxygène sont mesurées à l'appareil de Warburg : 1 ml de suspension bactérienne non proliférante (poids sec 8 mg) est mis en présence de 10 μM de substrat; le pH est ajusté à 7 avec un tampon phosphate, chaque fiole contient au total 2 ml de liquide. Les bactéries testées ont été prélevées au début de la phase exponentielle (stade I), à la fin du premier tiers (stade II), au milieu (stade III) et vers la fin de la phase exponentielle (stade IV). Au stade I, l'oxydation de l'acétate est très faible ; au stade II elle devient plus importante mais se réalise après un certain temps de latence (30 mn); ce temps de latence est plus bref pour

(1) E. L. Oginsky, P. H. Smith et W. W. Umbreit, *J. Bact.*, 58, 1949, p. 747-759.
(2) W. W. Umbreit, P. H. Smith et E. L. Oginsky, *J. Bact.*, 61, 1951, p. 595-604.

le stade III. Quant aux populations bactériennes du stade IV elles catabolisent l'acétate d'emblée et rapidement (*fig.* 1).

2. *Action inhibitrice de la streptomycine.* — Henry ([3]), Umbreit et coll. ([1]) ont étudié, chez des bactéries non proliférantes, l'influence de la streptomycine sur l'oxydation de l'acétate. Cette influence était variable suivant l'espèce bactérienne. Chez *E. coli* en particulier, Umbreit n'avait pas observé d'effet inhibiteur.

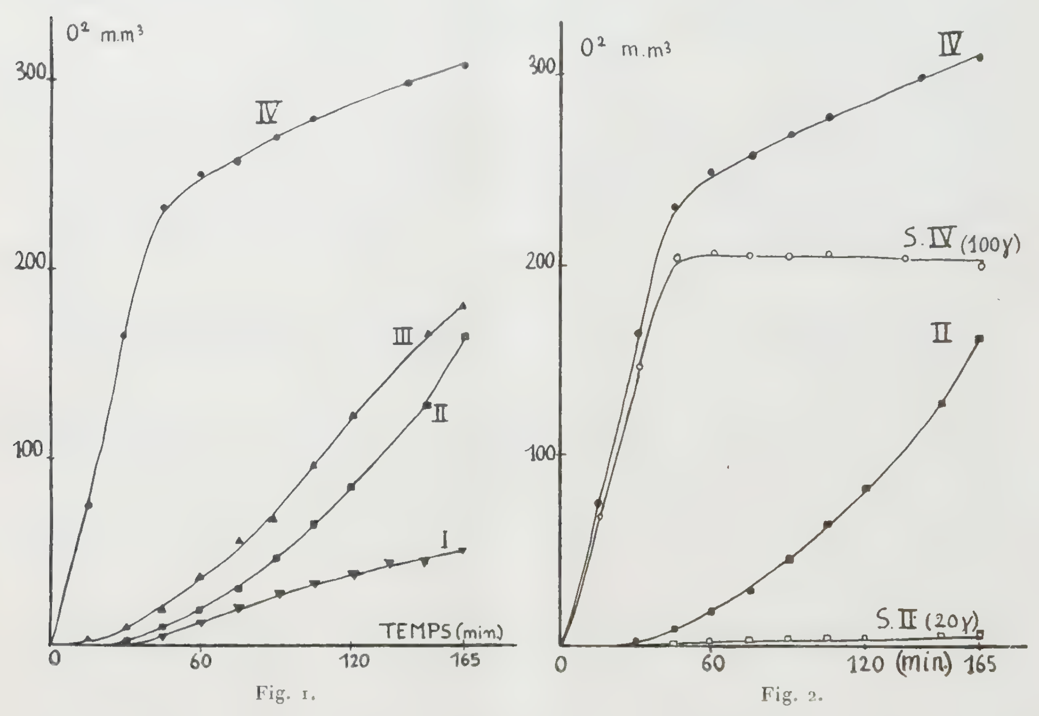


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de l'oxydation de l'acétate en fonction de la croissance.

Fig. 2. — Inhibition de l'activité acéto-oxydasique par la streptomycine.

En fait, le problème est complexe et nous avons constaté que chez *E. coli* (Monod) l'inhibition n'est effective que chez les populations bactériennes prélevées pendant la première moitié de la phase exponentielle. Dans nos expériences, la streptomycine (limite bactériostatique pour la souche utilisée : 6 γ/ml de milieu de culture) *est mise au contact des bactéries au cours de leur prolifération*. Immédiatement avant l'addition de l'antibiotique, la suspension microbienne est divisée en deux fractions égales : la première est gardée comme témoin, sa prolifération étant stoppée par réfrigération; la deuxième partie, à laquelle on ajoute 20 γ de streptomycine par millilitre est laissée en présence

([3]) J. Henry, R. J. Henry, R. D. Housewright et S. Berkman, *J. Bact.*, 56, 1948, p. 527-539.

de l'antibiotique pendant une heure à 37°C. Pour les bactéries du stade IV, nous avons utilisé une quantité de streptomycine cinq fois plus grande (100 γ). Après centrifugation et lavages, on mesure l'activité oxydasique des bactéries témoins (T) et des bactéries traitées par la streptomycine (S) prélevées aux stades II, III, IV de la croissance (*fig.* 2).

O_2 consommé en 165 mn. 10 μM d'acétate (respiration endogène déduite).

	T.	S.
Stade II	163	9
» III	174	39
» IV	307	197

On voit que la streptomycine, même à doses élevées (100 γ) n'a qu'une faible action sur le catabolisme acéto-oxydasique des bactéries en fin de croissance (stade IV). Par contre, lorsqu'elle est ajoutée *pendant la première moitié de la phase exponentielle elle stoppe électivement et presque totalement l'oxydation de l'acétate.* On peut penser que la streptomycine interfère à ce stade avec la biogénèse d'un système enzymatique responsable de cette oxydation.

CANCÉROLOGIE. — *Cinétique de l'incorporation de* ^{32}P *dans les acides désoxyribonucléiques du foie et de l'épithélioma atypique du Rat.* Note (*) de Mme **Yvonne Khouvine** et M. **Michel Mortreuil** présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'étude cinétique de l'incorporation de ^{32}P dans les acides désoxyribonucléiques (ADN) d'une tumeur épithéliale greffable du Rat, montre que l'activité augmente rapidement dans les premières 24 heures, plus lentement ensuite et qu'elle est très élevée dans les métastases. L'incorporation dans l'ADN du foie de rat porteur de cette tumeur est quatre à cinq fois plus élevée que dans l'ADN du foie d'un rat normal.

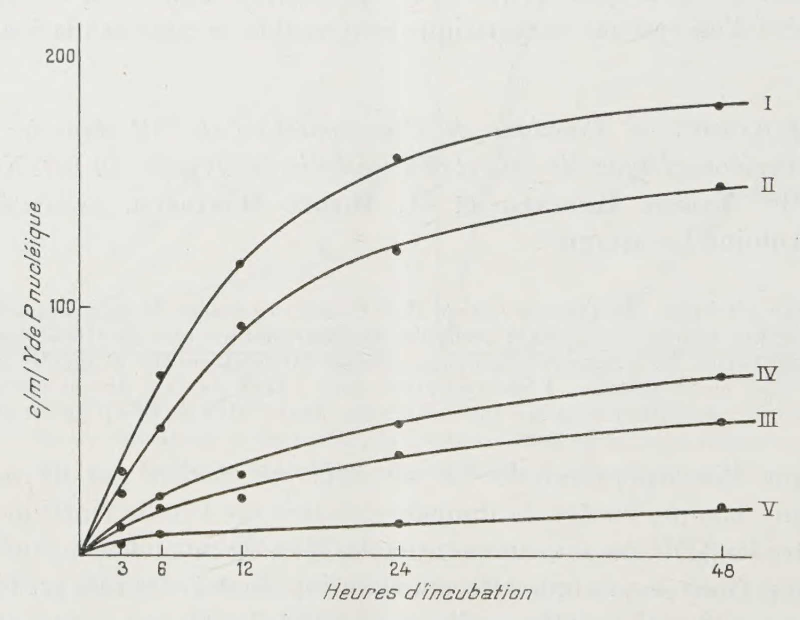
Bien que l'incorporation de ^{32}P ait déjà été étudiée par de nombreux auteurs, on manque encore de données précises sur l'étude cinétique comparative entre les ADN des tumeurs et ceux des foies de rats normaux ou porteurs de tumeurs. Nous avons fait cette étude en injectant à des rats greffés depuis trois semaines, 80 μC de ^{32}P sous forme de $^{32}PO_4Na_2H$.

Les animaux sont tués par décapitation 3, 6, 12, 24 ou 48 h après l'injection. On prélève le foie, la tumeur, les métastases ganglionnaires, et un foie de rat normal. On sépare le tissus nécrosé du tissu vivant de la tumeur primitive, sans le faire dans les métastases parce qu'elles fournissent trop peu de tissu. Il est probable que l'activité du tissu cancéreux des métastases est plus grande que celle que nous indiquons si, comme pour la tumeur, leur partie nécrosée est moins active que leur partie vivante.

(*) Séance du 17 mai 1954.

Tous les tissus sont broyés dans l'homogénéiseur de Potter et Elvehjem avec 2,5 vol de saccharose 0,25 M. Après avoir centrifugé dans une centrifugeuse refroidie à 600 g, on sépare les débris cellulaires en filtrant à travers une gaze. On lave les noyaux deux fois avec la solution de saccharose, puis on les laisse en contact 18 h avec 2 vol de FNa 0,1 M. On extrait ensuite les désoxyribonucléoprotéides dans 2 à 5 vol de ClNa à 10 % froid, et on les précipite par H_2O. On les purifie par redissolution et reprécipitation, on les traite 2 h à reflux par l'alcool à 50° et l'on extrait enfin les ADN par 2 vol de ClNa à 10 % pendant 1 h à 100°. On précipite le liquide centrifugé par ClH à pH2, et l'on purifie les ADN en les redissolvant dans CO_3HNa jusqu'à ce que leur activité spécifique reste constante (cinq à six redissolutions). L'activité est mesurée en couche mince dans des coupelles d'aluminium avec un compteur de Geiger-Müller.

Nos résultats sont résumés dans la figure ci-dessous ; chaque point représente la moyenne des valeurs obtenues dans deux ou trois expériences.



I : métastases ganglionnaires. — II : partie vivante de la tumeur. — III : partie nécrosée de la tumeur. IV : foie de rat porteur de greffe. — V : foie de rat normal.

Pour les tissus cancéreux, les courbes montrent que l'incorporation de ^{32}P augmente avec le temps, qu'elle est rapide pendant 24 h et qu'elle se ralentit entre 24 et 48 h. Pour le foie, l'incorporation est plus faible, plus lente et ne semble pas avoir atteint son maximum après 48 h. Les courbes montrent également que, parmi les localisations cancéreuses, ce sont les métastases ganglionnaires qui ont l'activité la plus forte. Le tissu nécrosé de la tumeur a l'activité la plus faible. Ces trois activités sont plus élevées que celle du foie normal.

Ces résultats confirment ceux que nous avons déjà publiés [1]. Quant à l'activité du foie de rat porteur de tumeur, elle est quatre à cinq fois plus élevée que celle du foie de rat normal et elle dépasse un peu celle du tissu nécrosé. Nos résultats sur les tissus cancéreux se rapprochent de ceux de Davidson et coll. [2] sur le foie en régénération, et de ceux de Griffin et coll. [3] sur l'hépatome et peuvent s'expliquer par une prolifération cellulaire et des synthèses d'ADN. Mais la différence entre l'activité du foie de rat normal et du foie de rat porteur de tumeur ne s'explique pas par les divisions cellulaires. Dépend-elle de substances provenant de la tumeur? Ces substances, si elles existent, pourraient également s'accumuler dans la rate et les ganglions.

Nous pensons résoudre ce problème par des incorporations ^{32}P, *in vitro*, et dans des foies de rats porteurs de petites tumeurs.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 30 m.

R. C.

---

(1) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 413.
(2) *Biochem. J.*, **54**, 1953, p. 280.
(3) *Cancer*, **4**, 1951, p. 410.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 22 mars 1954.)

Note présentée le même jour, de Mme *Françoise Gaume-Mahn* et Mlle *Micheline Cohen*, Étude magnétique et dilatométrique de la formation de $CeMg_2$:

Page 1302, 3e ligne en remontant, *au lieu de* 637° ± 60°C, *lire* 637° ± 6°C.

» 1303, 7e ligne en remontant, *au lieu de* et du volume de l'alliage, *lire* et de l'allongement unitaire de l'alliage.

(*Comptes rendus* du 5 avril 1954.)

Note présentée le même jour, de MM. *Raymond Castaing* et *Jacques Descamps*, Sur la contamination des échantillons dans le microanalyseur à sonde électronique :

Page 1508, avant-dernière ligne de la Note, *au lieu de* d'un vide de 10^{-2} mm Hg, *lire* d'un vide de 10^{-4} mm Hg.